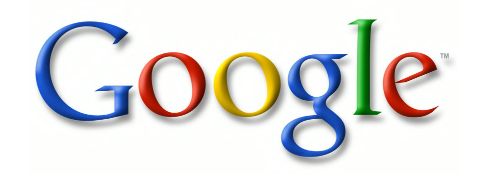
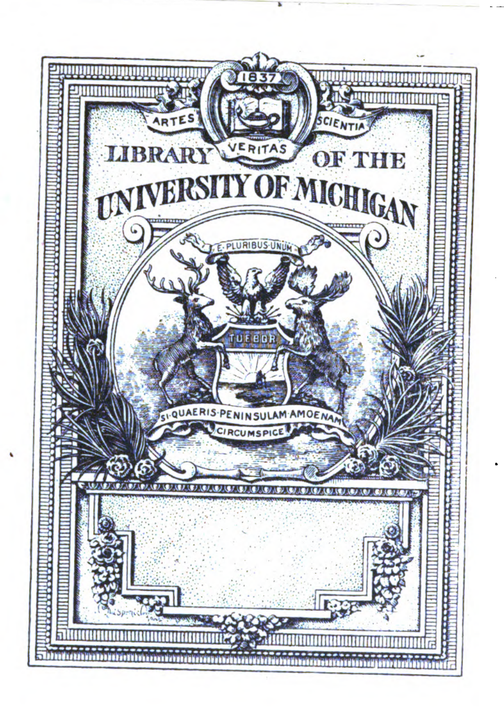



1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Jahrbuch

der

Erfindungen

und

Fortschritte auf den Gebieten

der

Physik und Chemie, der Technologie und Mechanik,
der Astronomie und Meteorologie.

Herausgegeben von

Dr. H. Gretschel,
Bergrath und Professor an der Berg-akademie in Freiberg.

und

Dr. G. Bornemann,
Lehrer der Chemie an den techn. Staats-lehranstalten in Chemnitz.

Siebenundzwanzigster Jahrgang.



Mit 24 Holzschnitten im Text.

Leipzig
Verlag von Quandt & Händel.
1891.

Inhaltsübersicht.

Astronomie.

Chemie und chemische Technologie.

Physik und Meteorologie.

Chemie und chemische Technologie.

Jahrbuch der Erfindungen.

I.

Astronomie.

Von dem mächtigen Aufschwunge, den die astronomischen Forschungen in der neueren Zeit genommen, legt die große Anzahl thätiger Sternwarten ein beredtes Zeugniß ab. Nach einer Zusammenstellung des Bibliothekars der Sternwarte Brüssel, A. Lancaster[1]), sind gegenwärtig auf der ganzen Erde 290 Sternwarten in Thätigkeit. Es ist natürlich schwierig, diese Zahl ganz zuverlässig festzustellen: einzelne der aufgeführten Privatsternwarten sind wohl infolge Ablebens ihrer Besitzer eingegangen, andere neu entstandene kleinere Observatorien sind noch nicht mit verzeichnet; auch dienen einige der aufgeführten Sternwarten nicht eigentlich der wissenschaftlichen Forschung, sondern sind nur zur Uebung der Studierenden bestimmt. Die Anstalten der letzteren Art sind aber keineswegs alle mitgezählt. Denn heutzutage besitzt jede technische Hochschule eine derartige Anlage für Zeit- und Breitenbestimmung u. s. w. zur Uebung für künftige Geodäten.

Der größte Theil dieser Sternwarten (171) befindet sich in Europa, und hier steht an der Spitze das Deutsche Reich mit 36 Sternwarten, nämlich je einer in Bamberg (Remeis-Stiftung), Bothkamp (dem Freiherrn v. Bülow gehörig), Breslau, Carlsruhe, Cöln (selenographische Sternwarte des Dr. Klein), Danzig (Naturforsch. Ges.), Deutz, (Besitzer Mengering), Düsseldorf (von Benzenberg gestiftet), Elsfleth (zur Navigationsschule gehörig), Frankfurt (Dr. Epstein), Geisen-

---

1) Lancaster, Liste générale des Observatoires et des Astronomes, des Sociétés et des Revues astronomiques. 3e édition. Bruxelles, F. Hayez. 1890. Das Schriftchen enthält die geographischen Längen und Breiten, die Namen der Besitzer, Directoren, Assistenten u. s. w., sowie der Publicationen der verschiedenen Sternwarten in alphabetischer Reihenfolge.

heim (E. v. Lade), Gohlis (Auerbach), Gotha, Göttingen, Halle, Hamburg, Heidelberg (Dr. M. Wolf), Königsberg, Leipzig, Lübeck (Navigationsschule), München, Potsdam (astrophysikalisches Observatorium), Küngsdorf (Camphausen), Straßburg, Wilhelmshaven (Marine-Sternwarte), Winzig (L. v. Wutschichowsky), und je zweien in Berlin (Kgl. St., gegründet 1706, und St. der Ges. Urania), Bonn (Universitäts-St. und photometrische St. von J. J. Wolff), Dresden (Mathem. Salon und St. des Baron v. Engelhardt), Jena (Univ.-St. und St. des Dr. Winkler), Kiel (Univ.-St. und chronometrische St. der Kaiserl. Marine).

Die nächst größte Zahl von Sternwarten finden wir in Großbritannien und Irland, nämlich 34. Je eine Sternwarte befindet sich in Armagh, Barnet (Arkley House-St.), Birr Castle (Lord Rosse's St.), Cambridge, Crowborough Hill (in Sussex, Sternwarte des durch seine Nebelphotographien berühmten Isaac Roberts), Cuckfield (G. Knott's St.), Dublin, Durham, Edinburg, Glasgow, Greenwich (gegründet 1675), Halifax (E. Crossley's St.), Harrow (E. Tupman), Hurstside (A. Teylor), Ipswich (Oberst Tomline), Kew (meteorologisches Centralobservatorium, auch durch astrophotographische Arbeiten berühmt, der Royal Society gehörig), Bayton (J. Gurney Barclay), Liverpool, Liversedge (W. B. Hutchinson), Lyme Regis (C. E. Peek), Markree (E. H. Cooper), Paisley (T. Coals), Portsmouth (chronometrisches Observatorium), Rugby, Scarborough, Stonyhurst, Streete (W. E. Wilson), Uckfield (W. Noble), zwei in London (A. A. Common und W. Huggins), Oxford (Radcliffe-St. und Universitäts-St.) und Wolsingham (T. E. Espin und W. H. Gage).

Oesterreich-Ungarn besitzt 24 Sternwarten, davon 8 in Wien (die Kaiserl. St. in Währing, die St. des militär-geograph. Instituts, die St. der techn. Hochschule, Kuffner's St. in Ottakring, die St. von K. Fritsch, Baron Rothschild, W. Biela und J. Kurzmayer), je zwei in Graz (Universitäts-St. und St. von E. Mathey-Guenet) und Prag (Kaiserl. St. und Safarik's St.), je eine in Budapest (zum Polytechnicum gehörig), Krakau, Erlau (bischöfliche St.), Herény (astrophysikalische St. von E. und A. v. Gothard), Kalocsa (St. des Cardinal Haynald), Karlsburg (bischöfliche St.), Kis Kartal

(Baron G. v. Podmaniczky), Kremsmünster (zum Benedictiner-stift gehörig), O Gyalla (astrophysikalische St. von N. v. Konkoly), Parenzo (E. Mayer), Pola (St. des hydrographischen Amtes) und Triest (Marine-St.).

In Italien treffen wir 20 Sternwarten, davon 4 in Rom (St. des Collegio Romano, St. auf dem Capitol, St. des Pater G. Ferrari auf dem Gianicolo und die neu gegründete Specula Vaticana [1]), drei in Florenz (St. des R. Istituto di studi superiori in Arcetri, St. des Museums und die Ximenische St.), zwei in Genua (meteorologische St. der Universität und Marine-St.), je eine in Bologna, Catania, Mailand, Modena, Moncalieri, Neapel, Padua, Palermo, Turin, Urbino, Venedig.

Frankreich hat 16 Sternwarten, nämlich 3 in Paris (National-St., die älteste der größeren Sternwarten, gegründet 1667, die astrophysikalische St. im Park von Meudon, die St. des Längenbureaus im Park von Montsouris), je eine in Besançon, Bordeaux, Brest, Cherbourg, Grignon, Juvisy, Lorient, Lyon, Marseille, Rochefort, Toulon, Toulouse, Nizza.

Unter den 13 Sternwarten des europäischen Rußland steht die großartige Nicolai-Central-Sternwarte zu Pulkowa voran, außerdem findet man je eine Sternwarte in Dorpat, Helsingfors, Kasan, Charkow, Kiew, Kronstadt, Moskau, Nikolajew, St. Petersburg und Warschau, Odessa hat 2 (Marine- und Universitäts-St.).

Die Schweiz besitzt 7 Sternwarten: je eine in Basel, Bern, Genf und Neuchatel, 3 in Zürich (außer der Staats-St. noch die Sternwarten von Schinz und Kann).

Schweden-Norwegen hat 5 öffentliche Sternwarten in Bergen, Christiania, Lund, Stockholm und Upsala; Dänemark besitzt in Kopenhagen außer der Universitätssternwarte noch das selenographische Observatorium des Dr. Nielson.

In Belgien befinden sich 5 Sternwarten, davon 2 in Löwen (die St. des Jesuiten-Collegs und die des Dr. F. Terby), je eine in Antwerpen (A. de Boë), Lüttich und Uccle (ehemals Brüssel); die Niederlande haben die beiden Sternwarten in Leiden und Utrecht.

---

1) Vgl. Denza in den Astron. Nachr. Bd. 1251, Nr. 2979, S. 47.

Portugal besitzt die beiden Sternwarten in Lissabon und Coimbra, Spanien ebenfalls zwei in Madrid und San Fernando, die Türkei hat eine Sternwarte in Constantinopel, Griechenland eine in Athen.

Wenden wir unsere Blicke nun nach Amerika, so treffen wir in den Vereinigten Staaten nicht weniger als 81 Sternwarten. Zu den älteren Anstalten in Cambridge (Harvard College-St., gegründet 1843), Washington (Marine-St., gegründet 1843) und Ann Arbor, der durch die langjährige Thätigkeit von Peters bekannten Sternwarte in Clinton, der Universitäts-Sternwarte in Alleghany-City, an welcher seit 1867 Langley wirkt, die Dearborn-Sternwarte in Chicago, u. a. ist in neuerer Zeit insbesondere die durch ihre günstige Lage wie durch ihre mächtigen optischen Hilfsmittel ausgezeichnete Lick-Sternwarte auf dem Mount Hamilton getreten, die in der kurzen Zeit ihres Bestehens der Wissenschaft bereits die großartigsten Dienste geleistet hat. Dazu zahlreiche Universitäts- und namentlich Privatsternwarten. Canada besitzt 4, Mexiko 5 Sternwarten, auch auf Jamaika befindet sich eine (Privat-St. von Maxw. Hall) und in Südamerika sind 10 vorhanden, unter denen besonders die zu Cordoba in Argentinien bemerkenswerth ist, an welcher Gould und Thome ihre für die Kenntniß des südlichen gestirnten Himmels so erfolgreiche Thätigkeit entwickelt haben.

Afrika besitzt 6 Sternwarten, 2 französische (Algier und Tananariva), 3 englische (Capstadt, Durham in Natal und Port Louis auf Mauritius) und eine ägyptische in Kairo.

In Asien giebt es 9 Sternwarten, eine russische in Taschkent, 5 in Ostindien (Bombay, Calcutta, Dehra-Dun, Madras, Poonah), 2 in China (Hongkong und Zi-ka-weih) und eine in Tokio in Japan.

Endlich besitzt auch Australien 4 Sternwarten in Adelaide, Melbourne, Sydney und Windsor (Neu-Südwales), an welch letzterer seit drei Jahrzehnten ein eifriger Liebhaber der Astronomie, John Tebbutt, thätig ist.

Wir wenden uns nun zur Aufzählung der neueren Arbeiten auf den verschiedenen Gebieten der Astronomie.

Die Sonne.

Thätigkeit der Sonne im Jahre 1890. — Ueber die Entwickelung der Sonnenflecke und Fackeln hat der römische Astronom Tacchini folgende Mittheilungen veröffentlicht: 1)

1890	Relative Häufigkeit.		Relative Größe		Tägliche Zahl der Flecken-gruppen
	der Tage ohne Flecke	der Sonnenflecke	der Sonnenflecke	der Fackeln	
Januar . .	0·55	1·40	2·35	33·50	0·60
Februar .	0·96	0·13	0·09	13·26	0·04
März . . .	0·70	1·00	2·75	25·75	0·30
April . . .	0·75	2·08	1·40	10·40	0·44
Mai . . .	0·54	2·55	2·58	25·83	0·71
Juni . . .	0·76	1·35	0·86	8·10	0.25
Juli . . .	0·40	3·80	8·23	12·83	0·97
August . .	0·52	3·42	15·29	11·77	0·68
September	0·18	5·83	23·68	22·32	1·46
October . .	0·58	3·17	17·33	10·83	0·75
November	0·50	2.45	7·95	22·75	0·55
December .	0·38	3·38	9·25	17·75	0·81

Für die Protuberanzen giebt derselbe folgende Zahlen:

1890	Zahl der Beobachtungstage	Mittlere Zahl der Protuberanzen	Mittlere Höhe der Protuberanzen	Mittlere Ausdehnung der Protuberanzen	1890	Zahl der Beobachtungstage	Mittlere Zahl der Protuberanzen	Mittlere Höhe der Protuberanzen	Mittlere Ausdehnung der Protuberanzen
Januar .	12	1·92	33·6″	1·7°	Juli . . .	30	2·07	33·8″	1·4°
Februar .	16	1·69	37·8	0·9	August .	31	2·65	27·5	1·1
März . .	14	2·21	35·5	1·1	September	24	2·88	35·8	1·2
April . .	19	1·90	35·2	1·5	October .	22	8·05	40·6	1·5
Mai . . .	20	1·55	37·9	0·9	November	16	2·13	28·0	1·5
Juni . .	26	2·42	27·7	1·3	December	12	3·42	40·4	1·6

Die Ausdehnung der Fleckengruppen, ausgedrückt in Milliontheilen der sichtbaren Hälfte der Sonnenoberfläche, hat nach den von Marchand auf der Sternwarte Lyon gemachten Beobachtungen in den einzelnen Monaten des verflossenen Jahres folgende Werthe: 2)

1) Comptes rendus T. CXI, p. 775; CXII, p. 153.
2) Comptes rendus T. CXI, p. 152.

Januar . . .	22·5	Juli	49·7
Februar . . .	20·0	August . . .	51·0
März	51·0	September .	154·1
April	34·6	October . . .	160·5
Mai	20·5	November . .	137·2
Juni	8·3	December . .	41·0

Nach Marchands Beobachtungen betrug die Anzahl der fleckenfreien Tage im Jahre 1889 0·555, im Jahre 1890 aber nur 0·456 des ganzen Jahres; während aber 1889 nur 29 Fleckengruppen sichtbar waren, die 1890 Milliontel der Sonnenfläche bedeckten, wurden 1890 43 Gruppen mit einer Gesammtfläche von 3760 Milliontel beobachtet, was eine merkliche Steigerung der Sonnenthätigkeit nachweist.

Wolf's Relativzahlen r der Sonnenflecke und die in Mailand beobachteten magnetischen Variationen v, sowie die Zunahme dieser Größen gegen das Vorjahr hatten in den einzelnen Monaten 1890 folgende Werthe: [1])

	r	Δr	v	Δv
Januar	5·3	+ 4·5	3·02′	+ 1·27′
Februar	0·6	— 7·9	4·81	+ 0.82
März	5·1	— 1·9	7·49	+ 1·32
April	1·6	— 2·7	8·68	— 0·17
Mai	4·8	+ 2·4	7·70	— 0.49
Juni	1·3	— 5·1	8·84	— 0·02
Juli	11·6	+ 1·9	8·57	+ 0·32
August	8·5	— 12·1	8·00	— 0·99
September	17·2	+ 0·7	7·10	+ 0·26
October	11·2	+ 9·1	8·72	+ 2·62
November	9·6	+ 9·4	3·10	+ 0·55
December	7·8	+ 1·1	2·54	+ 0·58
Mittel	7·1	+ 0.8	6.55	+ 0·51

Aus Wolfs Formel für Mailand

$$v = 5{\cdot}62 + 0{\cdot}045'.\, r$$

ergiebt sich $v = 5{\cdot}94'$.

Ueber die spectroskopischen Beobachtungen der Sonnenflecke, welche in den Jahren 1883 bis 1889 auf

1) Comptes rendus T. CXII, p. 371.

der Sternwarte des Stonyhurst-College angestellt worden sind, hat A. L. Cortie einen Bericht veröffentlicht.[1]) Die Beobachtungen wurden mit einem Browning'schen automatischen Spectroskop ausgeführt, dessen Dispersion in der Regel 12 Prismen zu 60° glich, und erstreckten sich auf den zwischen den Linien B und D (686·7 bis 589 $\mu\mu$ Wellenlänge) gelegenen Theil des Spectrums. Im Ganzen sind 90 Sonnenflecke untersucht worden. Ein besonderes Interesse bietet die Arbeit von Cortie dadurch, daß in der Discussion der Beobachtungen zwei Perioden getrennt gehalten und mit einander verglichen sind: die Periode starker Sonnenthätigkeit von 1882 bis 1886 und die darauf folgende ruhige Minimumperiode.

Die dunkeln Linien im Spectrum eines Sonnenfleckes zeichnen sich bekanntlich vor den Linien des gewöhnlichen Sonnenspectrums durch ihre größere Breite aus, eine Folge der stärkeren Absorption der Strahlen in den kühleren und dichteren Dämpfen, welche das Licht in den Sonnenflecken zu durchlaufen hat. Diese Verbreiterung der einzelnen Linien ist nun gemessen worden in Zehnteln der normalen Breite. Betrug die Verbreiterung weniger als 0·5, so wird die Linie schlechthin als „verbreitert" bezeichnet, bei 0·5 bis 1 Verbreiterung heißt sie „stärker verbreitert", bei einer Verbreiterung über 1 aber wird sie als „am stärksten verbreitert" bezeichnet.

Von den allgemeinen Ergebnissen dieser Arbeit mögen folgende hier Erwähnung finden.

Die allgemeine durch einen Sonnenfleck verursachte Absorption ist in den verschiedenen Theilen des Spectrums von verschiedener Intensität. Einigemal war sie am rothen Ende des Spectrums so bedeutend, daß sie die Linienabsorption verdeckte.

Von den 53 Eisenlinien in der Spectralregion B—D war während der unruhigen Periode nur eine einzige stärker verbreitert, während in der ruhigen Periode eine größere Zahl beobachtet wurde. Am stärksten verbreitert waren während der unruhigen Periode nur drei, in der ruhigen dagegen vierzehn. Dieses Ergebniß Corties ist in Uebereinstimmung mit dem

---

1) Monthly Notices of the Royal Astron. Soc. Dec. 1890; Nature XLIII, p. 256.

von Lockyer im Jahre 1880 aus einer ähnlichen Untersuchung gewonnenen. Im Uebrigen bemerkt Cortie, daß die Eisenlinien eine große Verschiedenheit bezüglich ihrer Verbreiterung zeigten sowohl an verschiedenen Flecken, als auch bei demselben Fleck an verschiedenen Tagen.

Von den 11 Titanlinien der untersuchten Spectralregion waren 7 sehr stark verändert in den Flecken-Spectren sowohl während der unruhigen als während der ruhigen Periode. Die am beständigsten verbreiterten gehörten zu den schwächsten Fraunhofer'schen Linien und zu den helleren Metalllinien. Einige Titanlinien traten sehr ausgesprochen in den Fleckenhöfen auf.

Die mittlere Verbreiterung der Calciumlinien war ein Wenig größer während der Minimum-Periode.

Die vier starken Natriumlinien (mit Einschluß der D-Linien) waren stark verändert in der Maximum-Periode, besonders in den großen Flecken.

Barium-, Nickel- und Mangan-Linien wurden niemals unter den am stärksten verbreiterten gefunden.

Die dem Wasserstoff entsprechende C-Linie war oftmals auf Sonnenflecken weniger dunkel; wenn sie aber hell erschien, so war diese Umkehrung durch Sonnenfackeln verursacht.

Aus der Gesammtheit von 2088 Einzelbeobachtungen anderer Linien hebt Cortie noch folgende Wahrnehmungen hervor:

Während der Maximum-Periode werden in den Sonnenflecken eine große Anzahl feiner Linien beobachtet, die Angström nicht angegeben hat;

doch sind dieselben nicht ausschließlich auf die Maximum-Periode beschränkt, sondern erscheinen auch wieder in Flecken der Minimum-Periode, wenn dieselben groß sind.

Einige schwache Linien, welche beständig beobachtet worden sind, treten stark verbreitert in jedem Sonnenfleck, groß wie klein, zur Zeit reger Sonnenthätigkeit wie zur Zeit der Ruhe auf.

Die mittlere Verbreiterung der Linien, welche den fünf hellen Chromosphären-Linien der Region B—D entsprechen, hat sich als gering herausgestellt.

Rotation von Sonnenflecken. [1]) — Am 25. August 1890 beobachtete E. W. Maunder in Greenwich eine schöne

1) Monthly Notices of the Roy. Astr. Soc. Vol. LI, p. 27.

Gruppe Sonnenflecke am Ostrande, die er bereits bei der vorhergegangenen Rotationsperiode beobachtet hatte und auch während der folgenden wieder beobachten konnte. Während der zweiten Rotation waren sie am größten und schönsten und boten die merkwürdige Erscheinung einer scheinbaren Rotation von drei Kernflecken um einander dar. Am zweiten Tage nach dem Erscheinen bestand die Gruppe aus einem führenden Paare, dem ein Haufen von kleinen, blassen Flecken folgte, und den Schluß bildete ein großer Fleck mit sehr dunkeln, in zwei Gruppen getheilten Kernen. Am 28. August hatte der Haufen kleiner Flecke sich in eine Anzahl gut entwickelter verwandelt, deren größter zwei große dunkle Flecke enthielt. Aus den Positionsbestimmungen vom 27. August bis 1. September geht nun hervor, daß die drei Kernpaare der führenden Flecke, des großen mittleren und der folgenden Flecke, Rotationsbewegungen um einander ausgeführt haben. Am ersten September waren die beiden ersten Flecke zusammengeflossen und auch der mittlere hatte sich mit ihnen verbunden. Die beiden Kerne des folgenden Fleckes hatten sich am 1. September berührt, waren aber später wieder durch mehrere helle Brücken getrennt. Die Rotation des ersten Paares hatte übrigens die entgegengesetzte Richtung von derjenigen der beiden andern. Bezüglich der Bedeutung dieser Rotationen macht Maunder darauf aufmerksam, daß die Bewegung stets die Tendenz hatte, Flecken von außen näher zur allgemeinen Achsenrichtung der Gruppe zu bringen. Bekanntlich haben die Flecke die Neigung, sich geradlinig anzuordnen, und zwar parallel zum Aequator. Maunder sieht daher in den beobachteten Rotationen Beispiele für das Streben aller Bildungen innerhalb einer Gruppe, sich längs der Achsenlinie anzuordnen.

Eine durch ihre Höhe und die Geschwindigkeit ihres Emporsteigens bemerkenswerthe Protuberanz hat Fényi in Kalocsa am 6. October bald nach 1 Uhr beobachtet.[1] Dieselbe erstreckte sich auf der südlichen Halbkugel von 30° 21′ bis 20° 13′ Breite. Anfangs befanden sich an dieser Stelle nur zwei kleine Flammen, um 1 Uhr hatte die Protuberanz eine Höhe von 53″ (38 000 km), um 1 Uhr 49 Min. aber

1) Comptes rendus T. CLI, p. 724.

eine solche von 327″ (235 000 km). Aus acht in der Zwischenzeit ausgeführten Höhenmessungen ließ sich sowohl die mittlere Geschwindigkeit als auch die mittlere Beschleunigung in der Secunde berechnen. Es stellte sich dabei heraus, daß die Bewegung des Aufsteigens eine beschleunigte war bis zur Höhe von 170″ bis 204″ (122 000 bis 147 000 km), wo die mittlere Geschwindigkeit 275·5 km in der Secunde betrug. Von da an nahm die Geschwindigkeit ab, wahrscheinlich infolge der schnellen Auflösung der Protuberanz in der Höhe. Die Beschleunigung hatte in 170″ Höhe die beträchtliche Größe von 1071 m in der Secunde. Um 1 Uhr 50 Min. begann die Protuberanz zu verschwinden, und einige Minuten nachher erblickte man an der Stelle derselben nur noch die ganz gewöhnliche Chromosphäre. Fényi zieht aus seinen Beobachtungen den Schluß, daß außer dem Impulse von unten her, der Ausdehnungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes und dem aërostatischen Drucke noch andere Abstoßungskräfte bei dem Aufsteigen wirksam sind.

Irdische Elemente in der Sonnenphotosphäre. — Eine sorgfältige Vergleichung der Linien des Sonnenspectrums mit den Linien in den Spectren irdischer Elemente ist von H. A. Rowland, Prof. der Physik an der Hopkins-Universität in Baltimore vorgenommen worden.[1]) Die Spectra aller bekannten Elemente, mit Ausnahme einiger gasförmigen und einiger anderen, die ihrer Seltenheit halber nicht zu erlangen waren, wurden photographirt in Verbindung mit dem Sonnenspectrum vom äußersten Ultraviolett bis zur Linie D im Gelb, während die Lage der Linien in dem übrig bleibenden, am wenigsten brechbaren Theile des Sonnenspectrums durch Ocularbeobachtungen festgestellt wurde. Außerdem wurde noch eine Tafel von Fundamental-Wellenlängen der Linien des elektrischen Lichtbogens, die den Verunreinigungen der Kohlenpole ihre Entstehung verdanken, bis zur Wellenlänge 200 $\mu\mu$ herab construirt. Es gelang Rowland, für die Mehrzahl der Linien im Sonnenspectrum die entsprechenden Elemente nachzuweisen. Ein Hauptergebniß dieser Arbeit besteht nun in den nachfolgenden beiden Tabellen:

---

1) John Hopkins University Circular, Vol. X, No. 85. Nature XLIII, p. 452.

I. Die Elemente in der Photosphäre der Sonne, geordnet nach der Intensität der Linien im Sonnenspectrum.

Calcium	Zirkonium
Eisen	Molybdän
Wasserstoff	Lanthan
Natrium	Niobium
Nickel	Palladium
Magnesium	Neodymium
Kobalt	Kupfer
Silicium	Zink
Aluminium	Kadmium
Titan	Cer
Chrom	Beryllium
Mangan	Germanium
Strontium	Rhodium
Vanadium	Silber
Barium	Zinn
Kohlenstoff	Blei
Scandium	Erbium
Yttrium	Kalium

II. Die Elemente in der Photosphäre der Sonne, geordnet nach der Anzahl der Linien im Sonnenspectrum.

Eisen (2000 oder mehr)	Niobium
Nickel	Molybdän
Titan	Palladium
Mangan	Magnesium (20 oder mehr)
Chrom	Natrium (11)
Kobalt	Silicium
Kohlenstoff (200 oder mehr)	Strontium
Vanadium	Barium
Zirkonium	Aluminium (4)
Cer	Cadmium
Calcium (75 oder mehr)	Rhodium
Scandium	Erbium
Neodymium	Zink
Lanthan	Kupfer (2)
Yttrium	Silber (2)

Beryllium (2)	Blei (1)
Germanium	Kalium (1)
Zinn	

Als zweifelhafte Elemente bezeichnet Rowland: Iridium, Osmium, Platin, Ruthenium, Tantal, Thor, Wolfram und Uran;

als nicht auf der Sonne vorhanden aber: Antimon, Arsen, Wismuth, Bor, Stickstoff, Cäsium, Gold, Indium, Quecksilber, Phosphor, Rubidium, Selen, Schwefel, Gallium, Praseodymium.

Noch nicht untersucht sind Brom, Chlor, Jod, Fluor, Sauerstoff, Tellur, Gallium, Holmium, Thulium, Terbium u. a.

Unter den in der Sonne nachgewiesenen Elementen dürften als neu zu bezeichnen sein: Silicium, Vanadium, Scandium, Yttrium, Zirconium, Beryllium, Germanium und Erbium.

Bezüglich der im Sonnenspectrum nicht aufgefundenen Elemente verdient der Umstand Beachtung, daß manche derselben im Spectrum des zur Vergleichung benutzten Bogenlichtes nur sehr wenige starke Linien oder gar keine im Bereiche des Sonnenspectrums besitzen; so besitzt Bor nur zwei starke Linien bei $\lambda = 249{\cdot}7$. Wenn daher die Linien eines solchen Elementes nicht im Sonnenspectrum erscheinen, so ist damit noch nicht die Abwesenheit desselben auf der Sonne nachgewiesen.

Rowland meint, wenn die Erde auf die Temperatur der Sonne erhitzt würde, so würde sie ein dem Spectrum der Sonne ganz ähnliches liefern.

Die ultraviolette Grenze des Sonnenspectrums ist von dem französischen Akademiker Cornu auf Grund photographischer Aufnahmen, welche Dr. Oscar Simony im Jahr 1888 auf dem Pic von Teneriffa erhalten, näher untersucht worden.[1]) Cornu hatte schon lange versucht, diese Grenze durch photographische Aufnahmen festzustellen; da aber die Absorption der Erdatmosphäre mit der Brechbarkeit der Strahlen rasch zunimmt, so erwiesen sich alle nach dieser Richtung angestellten Versuche als vergeblich. Bei Verlängerung der Expositionszeit rückt allerdings anfangs die

1) Comptes rendus T. CXI, p. 941.

Grenze weiter hinaus, aber dieses Vorrücken wird bald langsamer, und bei sehr langer Belichtung findet man, daß das sehr intensive und schon verwaschene Spectrum plötzlich aufhört, wie von einem undurchsichtigen Schirm abgeschnitten, der nur einen schmalen Hof entstehen läßt. Uebertreibt man aber die Belichtungszeit, so nimmt der Hof an Breite zu, ohne daß die Einzelheiten in ihm deutlicher werden.

Cornu hat deshalb versucht, durch photographische Aufnahmen auf hohen Stationen, wo also eine minder starke absorbirende Luftschicht von den Sonnenstrahlen zu durchlaufen ist, ein günstigeres Ergebniß zu erhalten. Aber die im Jahre 1879 in den Alpen angestellten Versuche zeigten, daß man bei einer Erhebung um 368 m nur eine Einheit der Angström'schen Scala der Wellenlängen, also 1 $\mu\mu$ gewinnt, und die Schwierigkeit, erheblich größere Höhen als die damalige (2570 m) für diese Versuche zu benutzen, hat von weiterer Forsetzung derselben abgehalten.

Nun hat aber 1888 O. Simony eine wissenschaftliche Reise nach den Canarischen Inseln unternommen und auf dem Pic von Teneriffa mehrere Photographien des Sonnenspectrums aufgenommen, deren Originalplatten er Cornu überlassen hat. Mehrere von diesen im August 1888 um die Mittagszeit theils auf der Station von Alta Vista in 3200 m Höhe, theils auf dem Pic de Teyde (3700 m) erhaltenen Aufnahmen, die besonders gelungen sind, hat Cornu einer genauen Untersuchung unterworfen.

Dabei stellte sich nun heraus, daß die Clichés Simony's bis zu der Linie t im Ultraviolett (Wellenlänge = 299·45 $\mu\mu$) in allen Einzelheiten genau übereinstimmten mit älteren Zeichnungen des ultravioletten Spectrums von Cornu, jenseits t aber, wo bei Cornu die Linien undeutlich werden, sind die Simony'schen Photographien um so überlegener, je stärker brechbar die betreffenden Stellen sind. Dadurch wurde es Cornu möglich, seine Zeichnungen des ultravioletten Spectrums im äußersten Theile zu vervollständigen und noch über die letzte der vorher gemessenen Linien (V, Wellenlänge = 294·8 $\mu\mu$) hinaus fortzusetzen, sowie auch das Gesetz des Wachsens des Spectrums mit zunehmender Höhe der Beobachtungsstation aus einer neuen Beobachtungsreihe festzustellen.

Zur Bestimmung der Wellenlängen in dem neu gewonnenen Theile des Sonnenspectrums wandte Cornu die Eisenlinien an, welche eine große Anzahl von Coincidenzen mit den Linien des Sonnenspectrums im ultravioletten Theile darbieten. Zu dem Zwecke wurden zunächst die Wellenlängen einiger Linien im Spectrum des im elektrischen Flammenbogen verflüchtigten Eisens zwischen $\lambda = 280$ und 310 $\mu\mu$ mit Hilfe eines Gitters ermittelt, dann die Wellenlängen auf den Clichés des Eisenspectrums ausgemessen und durch wiederholte Vergleichung schließlich die Wellenlängen der neuen Sonnenlinien ermittelt. Auf einer Zeichnung des ultravioletten Theiles des Sonnenspectrums von der Linie t ($\lambda = 299{\cdot}45$ $\mu\mu$) und der neuen Grenze ($\lambda = 292{\cdot}2$ $\mu\mu$), welche Cornu am 22. December 1890 der Pariser Akademie vorlegte, sieht man das Zusammenfallen vieler Eisenlinien sowie zweier starken Magnesiumlinien mit Sonnenlinien. Eine genaue Verfolgung der Einzelheiten des Spectrums war übrigens nur bis zur Wellenlänge 293·7 $\mu\mu$ möglich.

Einbuchtungen am Sonnenrande sind schon früher mehrfach beobachtet worden, besonders von Secchi, der sie immer da fand, wo ein Fleck nahe dem Rande auftrat, was ihn zu der Ansicht führte, daß die Sonnenflecke Vertiefungen seien. Dr. J. Scheiner in Potsdam bemerkte aber[1]) an zwei am 8. August 1889 aufgenommenen Sonnenphotographien eine starke Einbuchtung des Sonnenrandes an einer Stelle, wo nachweislich kein Fleck vorhanden war. Dies veranlaßte ihn, einen Theil des auf dem astrophysikalischen Observatorium vorhandenen Materiales an Sonnenphotographien auf Unregelmäßigkeiten am Rande zu untersuchen.

Dabei zeigte sich die Erscheinung einer solchen Einbuchtung recht häufig, sobald ein Fleck dem Rande nahe kommt. Doch ist dieselbe nicht reell, sondern kommt nur optisch zu Stande. Die Intensität des zerstreuten Sonnenlichtes am Rande außerhalb der Sonne ist nämlich nicht sehr verschieden von der eines Fleckenkernes, daher fließen Fleck und Sonnenrand in einander und es entsteht eine scheinbare Lücke am Rande, sobald eine Annäherung auf wenige Bogensecunden

---

1) Astron. Nachr. Bd. 123, Nr. 2940 S. 181.

erreicht ist. Scheiner glaubt, daß diese Erscheinung auch bei directer Beobachtung, besonders bei unruhiger Luft auftritt.

Außerdem aber treten auch wirkliche Einbuchtungen des Sonnenrandes auf, aber nur dann, wenn eine größere Fackelgruppe dem Rande nahe steht. Wenigstens hat sich unter den 250 von Scheiner durchgesehenen Aufnahmen kein Fall ergeben, in welchem eine reelle Einbuchtung ohne Zusammenhang mit Fackelgruppen erkannt worden wäre. Fast jede solche Gruppe läßt den Rand gezackter erscheinen, als er infolge der Luftunruhe an den übrigen Stellen ist. Dies mag häufig auf einer optischen Täuschung beruhen, auch treten die Fackeln zuweilen merklich über den Rand hinaus und zwischen ihnen liegt eine scheinbare Vertiefung, aber außerdem treten auch noch zuweilen wirkliche Einbuchtungen auf, die mehrere Bogensecunden unter das normale Niveau hinabreichen. Zeitlich nahe liegende andere Aufnahmen haben gezeigt, daß die Erscheinung nicht durch einen Sonnenfleck hervorgerufen wurde. So findet sich eine sehr starke Einbuchtung auf einer Photographie vom Vormittag des 12. September 1883; sie liegt zwischen zwei Fackeln, welche nicht über den Rand hinausragen; seitlich von dieser Einkerbung, 15 Sec. vom Rand entfernt, liegt ein Fleck.

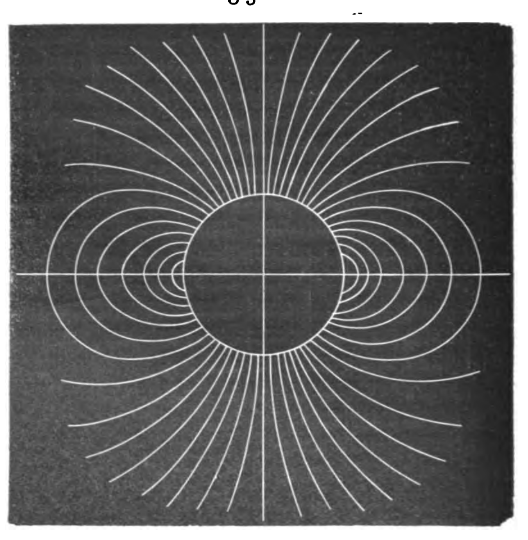
Scheiner macht noch darauf aufmerksam, daß möglicherweise diese Einbuchtungen ihre Erklärung finden in partiellen starken Absorptionen innerhalb der Sonnenatmosphäre, die vorzüglich in der Nähe von Fackeln vorhanden sind und das Licht vom Sonnenrande aufhalten. Dafür spricht insbesondere eine Photographie vom Nachmittag des 17. September 1884. Auf dieser steht nahe dem Rande eine große Fackel- und Fleckengruppe; eine langgezogene Fackel verläuft parallel dem Rande, und dieser ist hinter ihr nur mit großer Mühe zu erkennen, man hat zunächst den Eindruck einer sehr starken Einbuchtung. Auf jeden Fall verdient die Erscheinung die Aufmerksamkeit der Sonnenbeobachter.

Zur Erklärung der eigenthümlichen Formen, welche die Corona[1]) der Sonne bei totalen Sonnenfinsternissen zeigt, hat

1) The Solar Corona, discussed by spherical harmonics. Published by the Smithsonian Institution. Washington 1889; desgl. Americ. Journ. of Science. 1890, Ser. 3. Vol. XL, p. 343; auszugsweise in der „Naturwissensch. Rundschau", VI (1891), No. 11, S. 138.

Frank H. Bigelow eine Theorie entwickelt, welche von der Vorstellung ausgeht, daß die Corona aus fein vertheilter Materie besteht, welche durch elektrische Abstoßung von der Sonne fortgetrieben wird, sich in höheren Regionen zerstreut, abkühlt und verdichtet und in diesem Zustande wieder zur Sonne niederstürzt. Die Coronastrahlen sind hiernach Kraftlinien, in denen die Fortführung der materiellen Theilchen von statten geht. Die Gestalt und Lage dieser Kraftlinien bestimmt Bigelow

Fig. 1.

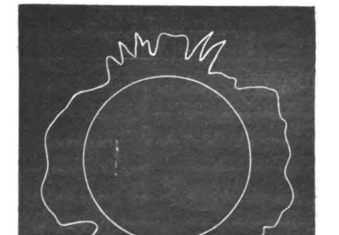


auf mathematischem Wege, indem er von der Vorstellung ausgeht, daß das elektrische Fluidum auf der Sonnenoberfläche derart vertheilt ist, daß das Potential seinen größten Werth in den Polen erreicht, von denen der eine positiv, der andere negativ ist, und daß anderwärts der Potentialwerth proportional dem Cosinus des Abstandes vom Pole ist. Infolge der Concentration entstehen in jedem der beiden Pole verticale Kraftlinien, die in der Höhe sich umbiegen und in größerer Entfernung von der Sonne sich über deren Aequatorzone vereinigen. Andere Kraftlinien gehen unter verschiedenen Neigungs-

winkeln gegen die Oberfläche der Sonne von den Orten mit geringeren Potentialwerthen aus und vereinigen sich schon in geringerer Höhe über der Aequatorregion mit den entsprechenden, von der andern Halbkugel kommenden Linien. Eine ungefähre Vorstellung von dem Systeme dieser Kraftlinien giebt uns Fig. 1, welche einen Meridiandurchschnitt darstellt.

Für uns sichtbar werden diese Linien durch die materiellen Theilchen, die in ihnen infolge der elektrischen Abstoßung von der Sonne fortgeführt werden. An den Polen scheinen die leichtesten Substanzen, Wasserstoffgas, Meteortheilchen, auf der Sonne zurückgebliebene Reste von Kometensubstanz u. s. w., emporgeführt zu werden, welche infolge der Zerstreuung bald unsichtbar werden. Die starken viereckigen Strahlen, welche in den Perioden gesteigerter Sonnenthätigkeit der Corona ein so charakteristisches Aussehen geben, werden durch Kraftlinien erzeugt, deren elektrisches Potential 0·9 bis 0·6 von dem Potential an den Polen beträgt. Dagegen sind die langen Ausläufer, welche die Corona zu Zeiten verminderter Sonnenthätigkeit in der Aequatorzone zeigt, während ausgeprägt viereckige Strahlen fehlen, bedingt durch das Zusammenfließen der Strahlen in der Aequatorregion.

Fig. 2.



Bigelow hat seine Theorie zunächst an photographischen Abbildungen der Corona während der Finsterniß am 1. Januar 1889 geprüft, und in der That erkennt man schon aus der schematischen Fig. 2, welche den Umriß der Corona während dieser Finsterniß darstellt, deutlich die senkrecht aufsteigenden polaren Strahlen und daneben die nach der Seite des Aequators umgebogenen. Jedenfalls verdient diese Theorie bei künftigen Beobachtungen der Corona sorgfältige Beachtung, und möglicherweise können wir, wie Langley bemerkt, in ihr den Schlüssel zur Erklärung der noch immer räthselhaften Erscheinung finden.

Ungefähr gleichzeitig hat der Astronom Schaeberle von der Lick-Sternwarte eine mechanische Theorie der Corona aufgestellt. Wie Bigelow denkt auch er sich das Licht der Corona ausgehend von Strömen kleiner materieller Theilchen, die von der Sonne abgestoßen und emporgeschleudert werden. Die dabei wirksamen Kräfte sollen aber im Allgemeinen überall normal zur Oberfläche der Sonne wirken, und zwar am stärksten nahe der Mitte einer jeden der beiden Fleckenzonen. Auf solche Weise soll die vierstrahlige Gestalt der Corona zustande kommen, indem die Strahlen sich am weitesten über der Fleckenzone ausdehnen. Auch werden die ursprünglich rechtwinklig zur Oberfläche gerichteten Ströme emporgeschleuderter Theilchen allmählich gekrümmt, weil bei der Rotation der Sonne ihre von der Oberfläche mitgebrachte Winkelgeschwindigkeit kleiner ist, als der Höhe entspricht. Die Veränderungen im Aussehen der Corona aber erklären sich aus der Neigung des Sonnenäquators gegen die Ebene der Erdbahn; infolge davon befinden wir uns zeitweilig in der Ebene des Aequators, dann wieder oberhalb oder unterhalb desselben. Die Coronaströme greifen dann bald scheinbar in einander, bald sehen wir sie getrennt. Es ist auch, wie berichtet wird, Schaeberle wirklich gelungen die verschiedenen typischen Formen der Corona zu erhalten mit Hilfe eines Modelles, bestehend in einer Kugel, auf welcher die Coronaströme durch Nadeln dargestellt wurden, die in zwei Zonen von 30° nördlicher und südlicher Breite befestigt waren. Dieses Modell wurde durch ein Bündel paralleler Lichtstrahlen beleuchtet und dann der Schatten betrachtet, den es in verschiedenen Stellungen auf eine weiße Fläche warf.

Die Rotationsbewegung der Sonne. In den drei Sommern 1887, 1888 und 1889 hat N. C. Dunér in Lund spectroskopische Beobachtungen des Sonnenrandes ausgeführt, um aus der Verschiebung der Spectrallinien die Geschwindigkeit der Rotation in den verschiedenen Zonen der Sonnenoberfläche abzuleiten.[1]) Aus den Beobachtungen der Sonnenflecke hat man bekanntlich schon lange erkannt, daß die Dauer einer Umdrehung wächst mit wachsender heliographischer

1) Astron. Nachr. Bd. 124, Nr. 2968, S. 267.

Breite oder daß der tägliche Drehungswinkel ξ am größten ist am Aequator in der Breite $\varphi = 0$. Indessen treten Flecke, welche länger als während einer Umdrehung sichtbar bleiben, nur selten in höherer Breite als 35° auf und nie in höherer als 45°; die höchste Breite, in der überhaupt ein Sonnenfleck beobachtet worden ist, beträgt 55°. Ueber die Rotation der beiden Kugelkappen, welche bis zu einem Abstande von 35° jeden Pol umgeben, läßt sich daher aus der Beobachtung der Sonnenflecke Nichts feststellen. Dunér's Beobachtungen reichen erheblich weiter, nämlich bis in 75° Breite. Dieselben wurden ausgeführt mit einem an dem Refractor der Sternwarte Lund angebrachten Spectroskop mit einem Rowland'schen Gitter von so vorzüglicher optischer Kraft, daß bei der Bestimmung des Unterschiedes der Wellenlängen zweier benachbarter Strahlen des Sonnenspectrums der wahrscheinliche Fehler des im Laufe eines Sommers erhaltenen Resultates nicht 0·000 000 000 2 mm erreichte. Mit Hilfe dieses Spectroskopes wurden an entgegengesetzten Punkten des Sonnenrandes die Abstände zwischen den folgenden, der Gruppe α des Sonnenspectrums angehörigen Strahlen gemessen:

Wellenlänge in $\mu\mu$		Ursprung der Strahlen
nach Dunér	nach Cornu	
630·172	630·010	Eisen, solar
630·221	630·066	Sauerstoff, tellurisch
630·272	630·011	Eisen, solar
630·297	630·143	Sauerstoff, tellurisch

Aus den Beobachtungen hat dann Dunér für die Geschwindigkeit v, mit welcher sich ein Punkt des östlichen Sonnenrandes in der heliocentrischen Breite φ der Erde nähert, sowie für den Drehungswinkel in 24 Stunden ξ die nachstehenden Werthe abgeleitet:

φ	v	ξ
0·4°	1·98 km	14·14°
15·0	1·85 „	13·66
30·0	1·58 „	13·06
45·0	1·19 „	11·99
60·0	0·74 „	10·62
74·8	0·38 „	9·34.

Dieselben lassen sich darstellen durch die Formeln

$$\xi = 14{\cdot}077^0 - 4{\cdot}535^0 \,.\, \sin^2 \varphi$$

$$\xi = 7{\cdot}286 + 6.723 \,.\, \cos \varphi$$

$$\xi = 8{\cdot}596 + 5{\cdot}522 \,.\, \cos \varphi - 0{\cdot}759^0 \,.\, \sin \varphi,$$

von denen die letzte sich den Beobachtungen am besten anschließt. Doch übersteigen auch bei den beiden ersten die übrig bleibenden Differenzen kaum die wahrscheinlichen Werthe der Beobachtungsfehler.

Paul Harzer hat bemerkt,[1]) daß auch die Formel

$$\xi = 14{\cdot}112^0 \,(1 - 0{\cdot}5914 \,.\, \sin^2 \varphi)^{1/2}$$

den Dunér'schen Beobachtungen genügt, und es hat derselbe aus ihnen und den im vorigen Bande dieses Jahrbuchs, S. 8, erwähnten Versuchen von Belopolsky an einer mit Flüssigkeit angefüllten Kugel den Schluß gezogen, daß die innere Reibung nicht die Ursache der Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit von der heliocentrischen Breite sein kann, sofern man die an einer Flüssigkeit beobachteten Bewegungen auf die einer Gasmasse zu übertragen berechtigt ist.

Die großen Planeten und ihre Monde.

Venus. — Nach Beendigung seiner Untersuchungen über die Rotation des Merkur, deren im vorigen Jahrgang dieses Jahrbuches, S. 20, gedacht worden ist, hat Schiaparelli auch die bisherigen Versuche zur Bestimmung der Rotationsdauer des Planeten Venus einer kritischen Durchsicht unterworfen und das Ergebniß derselben dem Kgl. Lombardischen Institut mitgetheilt.[2])

Die Beobachtungen dunkler Flecke auf der Venus durch Dom. Cassini, Bianchini und Jaques Cassini waren zu vereinzelt, als daß sich darauf eine zuverlässige Bestimmung der Rotationsdauer gründen ließe; denn wenn es auch gelang, einen früher beobachteten Fleck mit Sicherheit wiederzuerkennen, so war doch die Anzahl der zwischen beiden Beobachtungen liegenden Rotationen ganz unbekannt. Deshalb ist Bianchini's Bestimmung der Rotationsdauer zu ungefähr 24 Tagen eben

---

1) Astronom. Nachr. Bd. 127, Nr. 3026, S. 17.

2) Rendiconti del R. Istituto Lombardo, Serie II, Vol. XXIII. Vergl. den Bericht von Körber in „Himmel und Erde". Jahrg. II, S. 534.

so berechtigt wie die der beiden Cassini zu 24 Stunden 20 Min. Auch die Beobachtungsreihen von Schröter, Flaugergues, Hussey und de Vico gestatten keine sicheren Schlüsse, trotzdem daß Schröter die Dauer einer Umdrehung gleich 23 St. 21 Min. 19 Sec., de Vico aber gleich 23 St. 21 Min. 21·9 Sec. gefunden zu haben glaubte.

Schiaparelli selbst hat die Venus in der Zeit vom 5. November 1877 bis 7. Februar 1878 mit dem 8zölligen Refractor der Mailänder Sternwarte beobachtet, und seine Wahrnehmungen sind durch gleichzeitige Beobachtungen von Holden in Washington, Nicsten in Brüssel und Trouvelot in Cambridge, Massachusetts, bestätigt worden. Dieselben beziehen sich auf zwei helle Flecke am südlichen Horn, einen dazwischen liegenden tief dunkeln Schatten und einen dunkeln Streifen, welcher von diesen Flecken nach Norden ausging. Rotationsperioden von 24 Tagen oder von 23 1/3 Stunden fand Schiaparelli völlig ungeeignet zur Erklärung seiner Wahrnehmungen. Aber auch eine Periode von fast genau 24 Stunden ist nicht anzunehmen; eine von Schiaparelli am 15. December 1877 und eine von Holden ungefähr 8 Stunden später entworfene Zeichnung stimmen vollständig überein, und der erwähnte dunkle Streifen hat während dreistündiger Beobachtung unverändert seine Lage behalten.

Die Umdrehung muß hiernach sehr langsam vor sich gehen, und wie beim Mercur genügt auch bei Venus die Annahme, daß die Rotation und der Umlauf um die Sonne in der gleichen Zeit von statten gehen, allen vorliegenden Wahrnehmungen, wenn auch die Veränderlichkeit und Unbeständigkeit der Gebilde auf Venus eine genaue Bestimmung der Rotationsdauer nicht zulassen. Die Ergebnisse Schiaparelli's werden übrigens durch Beobachtungen von Gruithuisen (1813), Vogel (1871) und Denning (1881) bestätigt.

Der mailänder Astronom faßt die Ergebnisse seiner Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammen:

Die Rotation der Venus ist eine sehr langsame und geschieht in der Weise, daß die Lage ihrer Flecke im Bezug auf die Lichtgrenze während eines ganzen Monats keinen wahrnehmbaren Veränderungen zu unterliegen scheint.

Aus den wenigen Beobachtungen wohlbegrenzter Flecke,

die sich haben zusammenstellen lassen, folgt als sehr wahrscheinlich das Ergebniß, daß die Rotation in 224·7 Tagen einmal vollzogen wird, d. h. in einem Zeitraume, der genau mit der siderischen Umlaufszeit des Planeten übereinstimmt, und daß die Umdrehungsachse nahezu senkrecht auf der Bahnebene steht.

Indessen ist die Möglichkeit einer gewissen Abweichung der wirklichen Verhältnisse von den eben angegebenen nicht ganz ausgeschlossen. Solche Abweichungen könnten bezüglich der Rotationsdauer den Betrag von einigen Wochen erreichen, so daß also im strengen Sinne des Wortes Perioden, die nicht kleiner als sechs und nicht größer als neun Monate wären, sich mit den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen noch vereinigen ließen. Bezüglich der Lage der Achse würde eine Abweichung von 10° bis 15° von der zur Bahnebene senkrechten Lage noch möglich sein.

Umdrehungszeiten, die nur wenig von 24 Stunden abweichen, sind gänzlich ausgeschlossen. Die Beobachtungen von Dom. Cassini werden leichter durch eine Rotationsdauer von 224·7 Tagen erklärt, als durch eine solche von 24 Stunden. Die Rotationsdauer von 23 St. 21 Min., welche von J. Cassini vorgeschlagen wurde und die dann Schröter und de Vico durch ihre Beobachtungen bestätigt zu haben glaubten, ist das Endergebniß einer Reihe von Irrthümern und Trugschlüssen.

Die raschen Veränderungen, welche sich nach den Aufzeichnungen einiger Beobachter im Aussehen des Planeten und besonders seiner Hörner periodisch in Zwischenräumen von ungefähr 24 Stunden wiederholen, können nicht als Beweise einer Umdrehungszeit von nahezu gleich langer Dauer angesehen werden, haben vielmehr ihre Ursache in den verschiedenen Bedingungen der Sichtbarkeit, die von der wechselnden Höhe des Gestirnes über dem Horizonte und von der gleichfalls veränderlichen Helligkeit des Himmelsgrundes abhängen, welche Verhältnisse nach je 24 Stunden wieder zu dem gleichen Zustande zurückkehren.

Die Beobachtungen von Bianchini hatten zu schlecht begrenzte Schatten zum Gegenstande, als daß sich aus ihnen die Umdrehungszeit mit Sicherheit hätte ableiten lassen. Gleichwohl erkannte Bianchini die auch aus den neueren, zuverläs-

figeren Beobachtungen sich ergebende Thatsache, daß sich solche diffuse Schatten von einem Tage zum andern ziemlich wenig ändern; und wenn er aus seinen Beobachtungen irrige Elemente ableitete, so geschah es, weil er die durch den Wechsel der atmosphärischen Zustände auf der Venus bedingten sehr langsamen Aenderungen im Aussehen der Flecke fälschlich der Rotation zuschrieb.

In den südlicheren Theilen des Planeten treten bisweilen sehr gut begrenzte helle wie dunkle Fleckenbildungen auf, welche sich von Zeit zu Zeit in der gleichen Form zu wiederholen scheinen. Man kann hiernach vermuthen, daß diese Bildungen in Beziehung stehen zu festen Ursachen auf der Oberfläche der Venus. Fortgesetzte Beobachtungen dieser Erscheinungen mit geeigneten Instrumenten werden wahrscheinlich dereinst zu einer exacten Lösung des Problems der Venusrotation führen.

Andererseits ist auch das Studium gewisser sehr kleiner, heller, runder und wohl begrenzter Flecke, die häufig umgeben oder wenigstens einseitig begleitet sind von tiefen Schatten, erwünscht. Diese Bildungen treten oft paarweise auf, zeigen sich auf verschiedenen Theilen des Planeten, insbesondere nahe der Lichtgrenze und dauern in der Regel nur wenige Tage.

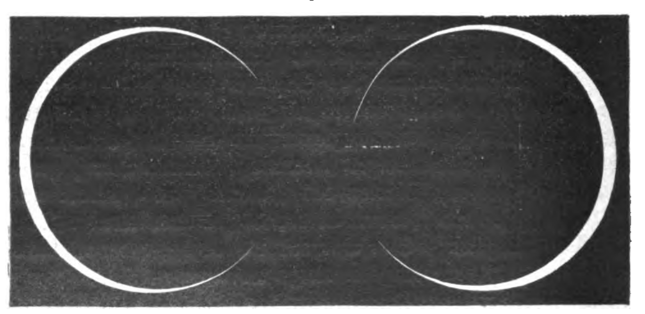
Diese Ergebnisse Schiaparelli's bezüglich der Rotation der Venus sind neuerdings bestätigt worden von Perrotin in Nizza[1]), welcher den Planeten in der Zeit vom 15. Mai bis 4. Oktober 1890 an 74 Tagen beobachtet und 61 Abbildungen desselben entworfen hat. Nach Perrotin kann die Rotationsdauer um nicht mehr als 30 Tage von der siderischen Umlaufszeit verschieden sein, und aus den Veränderungen der weißen Region, die er am nördlichen Rande beobachtet hat, zieht er den Schluß, daß die Abweichung der Achse von der senkrechten Lage 15° nicht übersteigt.

Auch Terby in Löwen, welcher zwischen April und August 1887 eine Reihe von Beobachtungen der Venus ausgeführt und Zeichnungen derselben entworfen hat, kommt zu dem Schlusse, daß die Rotation der Venus sehr langsam von statten geht.[2]) Seine im Jahre 1887 hergestellten Zeichnungen

1) Comptes rendus T. CXI, p. 587.
2) Bulletin de l'Acad. Royale des Sciences de Belgique, Sér. 3, T. XX, p. 535.

stimmen nämlich in jeder Hinsicht mit denen Perrotin's von 1890 überein. Jeder der beiden Beobachter hat von zweierlei Gebilden auf dem Planeten Zeichnungen entworfen und es hat sich ergeben, daß der Uebergang von einer Art zur andern ungefähr zwei Monate nach der ersten Beobachtung stattfand. Venus nahm während beider Beobachtungsreihen nahezu dieselbe Stellung in ihrer Bahn ein, und auch die Stellung der Erde war beide mal fast die gleiche. Venus kehrte also nach drei Jahren oder nach fünf vollständigen Umläufen um die Sonne der Erde wesentlich dieselbe Seite zu, also war das Gleiche auch der Fall bezüglich der Sonne.

Fig. 3.



Venus
1. Decbr. 1890 5. Decbr.

Es verdient Erwähnung, daß Terby bereits im April 1887 der belgischen Akademie ein versiegeltes Schreiben übergeben hat, in welchem er mittheilt, daß es ihm gelungen sei, das Vorhandensein von Flecken auf der Venus, freilich mit sehr unbestimmten Umrissen, sicher nachzuweisen, daß dieselben aber keine Rotation des Planeten erkennen lassen, vielmehr ganz unveränderlich erscheinen.

Im Uebrigen sind nach Terby nicht blos helle Flecke auf der Oberfläche vorhanden, sondern auch dunkle, die einen ähnlichen beständigen Charakter haben, wie die des Mars. Dieselben lassen sich nach einem Zeitraum von drei Jahren mit Sicherheit wieder erkennen, sind aber nur schwierig sichtbar

wegen der Unbestimmtheit ihrer Grenzen, welche wahrscheinlich eine Folge des Wolkenreichthums der Atmosphäre ist, die den Planeten umhüllt. Mit den von Bianchini und de Vico gezeichneten Flecken scheinen übrigens die von Terby beobachteten nicht übereinzustimmen.

Einige Beobachtungen der Venus in der Nähe der untern Conjunction sind von Barnard auf der Lick-Sternwarte am 29. und 30. November, 1. und 5. December Mittags ausgeführt worden. Vom 2. bis 4. December war das Wetter ungünstig.

Am 29. November und ebenso am 1. December schien sich das südliche Horn der schmalen Sichel, welche der Planet zeigte, weiter zu erstrecken, auch war es schlanker als das nördliche. Am 1. December erstreckte sich die Sichel über 270° und am 5. December sah man fast einen geschlossenen Kreis. (Fig. 3.) Die Sichel ließ sich mit Leichtigkeit über 340° verfolgen, und Barnard ist der Ueberzeugung, daß ein vollständiger Kreis gesehen worden wäre, wenn am 4. December hätte beobachtet werden können. Unregelmäßigkeiten der Sichel oder Flecke auf der dunkeln Scheibe der Venus wurden nicht wahrgenommen, auch ließ sich kein Unterschied des Schattens zwischen dem dunkeln Theil des Planeten und dem Himmelsgrund erkennen.

Erde. — Auf Grund der großen russisch-skandinavischen Gradmessung hat A. Bonsdorff eine Neuberechnung der Dimensionen der Erde durchgeführt[2]), deren Ergebnisse sind:

Aequatorhalbmesser . . .	3 272 563·4 ± 59·8	Toisen
Polarhalbmesser	3 261 603·4 ± 286·7	=
Abplattung	1/298·6 ± 7·8.	

Die Werthe der beiden Halbmesser sind größer als die 1841 von Bessel aus zehn älteren Gradmessungen abgeleiteten 3 272 077·14 und 3 261 139·33 Toisen, ein Umstand, der auch bei anderen neueren Bestimmungen dieser Größen sich herausgestellt hat.

1) Astron. Nachr. Bd. 126, Nr. 3018, S. 295.

2) Sapiski der milit.-topogr. Abth. des Russ. Generalstabes XLII, Sect. II.

Ueber die bereits im vorigen Jahrgange dieses Jahrbuchs, S. 26, erwähnten kleinen Aenderungen der Polhöhe liegen weitere Mittheilungen vor.[1]) Nach den auf den Sternwarten Berlin, Potsdam, Prag angestellten Beobachtungen war die Polhöhe im ersten Halbjahr 1889 im langsamen Wachsen begriffen und erreichte im August, beziehentlich September ihren größten Werth; dann aber nahm sie rasch ab und erreichte im Februar 1890 ihren kleinsten Werth, welcher an allen drei Stationen 0·5″ gegen den ein halbes Jahr vorher erlangten Werth zurückblieb. Hierauf wuchs die Polhöhe wieder und erreichte im August 1890 wieder annähernd den gleichen Betrag, wie im Spätsommer 1889. Für Berlin ist dann auch noch vom September 1890 bis Januar 1891 eine Abnahme um 0·4 bis 0·5″ nachgewiesen.

Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich eine geringe Veränderlichkeit der Polhöhe von ungefähr $\pm$ 0·25″ um ihren Mittelwerth, zunächst allerdings nur für ein beschränktes Gebiet von Mitteleuropa. Aber die Entfernung Berlin — Prag, welche $2^1/_2{}^0$ beträgt ist doch so groß, daß es unstatthaft erscheint, die Ursache in localen meteorologischen Einflüssen zu suchen. Dem widerspricht auch der langsame, an allen drei Stationen parallele Verlauf der Aenderungen trotz der Verschiedenheit der klimatischen Verhältnisse der Beobachtungsstationen; liegt doch die Berliner Sternwarte inmitten der Großstadt, während die Potsdamer rings von Wald umgeben ist. Es sind daher ohne Zweifel allgemeine Ursachen, welche diese Aenderungen hervorrufen, welche also bewirken, das der Nordpol im Spätsommer uns ungefähr 15 m näher liegt als in der Mitte des Winters.

Beobachtungen, welche auf Nyréns Veranlassung von Wanach in Pulkowa mit dem dortigen Repsold'schen Passageinstrument im ersten Vertical seit April 1890 angestellt worden sind, zeigen auch sehr deutlich eine Aenderung der Polhöhe.[2]) Dieselbe war am kleinsten, nämlich 59° 46′ 18·05″ am 9. Mai und am größten, nämlich 59° 46′ 18·54″ am 2. Sept., seitdem nahm sie wieder ab und betrug am 21. December 1890

1) Astron. Nachr. Bd. 126, Nr. 3010, S. 145; Bd. 127, Nr. 3027, S. 37.
2) Dies. Nr. 3025, S. 7.

nur noch 59° 46′ 18·30″. Wanach ist gleichfalls der Ansicht, daß eine Erklärung dieser Erscheinung durch rein instrumentelle oder nur auf kleine Gebiete der Erdoberfläche beschränkte Ursachen völlig ausgeschlossen ist, da einestheils die Pulkowaer Beobachtungen mit einem ganz anderen Instrumente und nach ganz anderen Grundsätzen ausgeführt sind als die in Berlin und Prag ausgeführten, anderseits aber Pulkowa von Prag über 13° im größten Kreise entfernt ist. Ob aber wirklich das Minimum in Pulkowa später fällt als in Berlin, das ist noch durch weitere Beobachtungen zu entscheiden.

Auch in Paris haben sich bei den Breitenbestimmungen, welche A. Gaillot in den Jahren 1856 bis 1861 angestellt hat, ähnliche Schwankungen ergeben; doch stehen diese Bestimmungen bezüglich der instrumentellen Hilfsmittel wie der Methode weit zurück gegen die oben erwähnten neueren. Dasselbe gilt von den kürzlich von Nobile veröffentlichten Neapeler Breitenbeobachtungen aus den Jahren 1886 bis 1888, welche Unterschiede bis zu 1″ zeigen. Nach einer Mittheilung von Comstock[1]) haben sich auch auf der Washburn-Sternwarte in Madison, Wisconsin, Schwankungen der Polhöhe mit jährlicher Periode herausgestellt, die sich für den Zeitraum 1884—87 durch die Formel

$$\varphi = 53^0\ 4'\ 36{\cdot}4'' + 0{\cdot}26''\,.\,\sin\,(\odot + 73^0)$$

darstellen lassen, wenn $\odot$ die Länge der Sonne bedeutet.

Die Ursache dieser im Laufe eines Jahres sich wiederholenden Schwankungen der Polhöhe sucht man in den bedeutenden Massenumsetzungen, welche in den Oceanen und in der Atmosphäre in Folge der Veränderungen des Sonnenstandes von statten gehen. Durch derartige meteorologische Prozesse würde sich aber doch nur eine blos einige Hundertelsecunden betragende längere Zeit anhaltende Verschiebung der Hauptträgheitsachsen des Erdkörpers erklären lassen, während die Schwankungen der Polhöhe mehrere Zehntelsecunden betragen und bis zu einer halben Secunde steigen. Diese Schwierigkeit ist durch Radau beseitigt worden, welcher darauf hingewiesen hat,[2]) daß im Erdkörper eine Verschiebung der der Momen-

1) Astron. Nachr. Bd. 127, Nr. 3.
2) Comptes rendus T. CXI, p. 558.

tandrehachse naheliegenden Hauptträgheitsachse von jährlicher Periode eine Verschiebung der Drehachse von ebenfalls jährlicher Periode aber mehr als dreifacher Amplitude erzeugt. Die Drehachse giebt also die Bewegungen der Trägheitsachse in vergrößertem Maaße wieder, und eine Verschiebung der letzteren um 0·08″ ist daher im Stande eine Verschiebung der Drehachse um 0·25″, also eine jährliche Schwankung der Polhöhe um 0·5″ hervorzurufen. Dieser Umstand, daß eine meteorologische Massenverschiebung von jährlicher Periode eine Bewegung der Drehachse gleichfalls von jährlicher Periode hervorruft, trägt, wie Helmert bemerkt,[1]) wesentlich zur Erhöhung der Wahrscheinlichkeit der Erklärung der Breitenveränderungen durch meteorologische Massenverschiebung bei. Und es dient nur zur Herbeiführung eines noch besseren Einklanges von Theorie und Erfahrung, daß die Theorie aus der Combination der erwähnten Bewegung von jährlicher Periode mit einer anderen, zuerst von Euler nachgewiesenen von ungefähr zehnmonatlicher Periode auf Unregelmäßigkeiten der jährlichen Periodicität der Breitenschwankungen schließen läßt, die den Beobachtungen entsprechen. Nach Radaus Formeln durchläuft der Pol eine Ellipse, deren Abplattung 1/6 beträgt, nach dem Euler'schen Cyklus aber einen Kreis; erstere wird in 12, letzterer in 10 Monaten rechtläufig durchlaufen. Beide Bewegungen vereinigt geben eine epicyklische Bewegung von fünfjähriger Periode. Helmert hat dies auf graphischem Wege näher untersucht, und aus seinen Zeichnungen erkennt man deutlich, daß die Variationen der Breite nicht in allen Jahren gleichgroß sein können, daß vielmehr auf große Variationen kleinere und kleine folgen. Aus dem Umstande nun, daß im Frühjahr 1890 in Berlin ein um 0·2″ tieferes Minimum beobachtet worden ist als im Jahr vorher, während die Maxima im Hochsommer in beiden Jahren gleich waren, läßt sich vermuthen, daß der Pol in den nächsten Jahren in Theilen des Epicykels liegen wird, die sich mehr und mehr schließen, und wenn voraussichtlich 1891 die Amplitude noch von günstiger Größe sein wird, dürfte sie vielleicht 1892 schon viel kleiner sein und 1893 in diesem zu Untersuchungszwecken ungünstigen Stadium verbleiben. Darin

---

1) Astron. Nachr. Bd. 126, Nr. 3014, S. 217.

liegt, wie Helmert hervorhebt, eine dringende Mahnung, die der Permanenten Commission der Internationalen Erdmessung auf deren Conferenz in Freiburg i. B. im September 1890 vorgeschlagene Cooperation auf Honololu thunlichst bald auszuführen. Es läßt sich nämlich erwarten, daß durch Beobachtungen auf Honolulu sich die Frage wird zur Entscheidung bringen lassen, ob den Veränderungen der Polhöhe wirklich eine Bewegung des Poles um seine Mittellage oder eine andere Ursache zu Grunde liegt. Denn da Honolulu in der geographischen Länge (157° 50′ westlich) eine nahezu entgegengesetzte Lage zu den europäischen Beobachtungsstationen, insbesondere zu Pulkowa (30° 17′ östl.) hat, so muß eine Bewegung der Erdachse in Honolulu gleichgroße Breitenänderungen wie auf den europäischen Stationen, aber in entgegengesetztem Sinne hervorrufen. Ueberhaupt müssen die Zeiten der Maxima und Minima der Polhöhe mit der geographischen Länge sich ändern.

Der Mond der Erde. — Ueber die Gestalt der Bahn, welche der Mond der Erde im Bezug auf die Sonne beschreibt, sowie im Bezug auf die heliocentrischen Bahnen der übrigen Monde sind vielfach irrige Ansichten verbreitet. Betrachtet man die Bewegungen des Hauptplaneten um die Sonne und die des Mondes um den Hauptplaneten als gleichförmige Kreisbewegungen, die in derselben Ebene vor sich gehen, so ist die Bahn des Mondes im Bezug auf die Sonne eine sogenannte Cykloide, deren Theile abwechselnd auf der inneren und auf der äußeren Seite der Planetenbahn liegen. Bezüglich der speciellen Form dieser Cykloide hat man aber vier Fälle zu unterscheiden.

Wenn die Geschwindigkeit des Mondes in seiner Bahn um den Planeten größer ist als diejenige des Planeten bei seiner Bewegung um die Sonne, so hat die Linie eine verschlungene Gestalt Fig. 4; ihre einzelnen Theile durchschneiden sich in sogenannten Doppelpunkten A.

Sind beide Geschwindigkeiten gleich groß, so schrumpfen die Schlingen in Punkte zusammen, in Spitzen B, Fig. 5.

Die Schlingen sowie die Spitzen liegen auf der Innenseite der Planetenbahn, wie in Fig. 4 und 5, wenn die beiden in Betracht kommenden Bewegungen gleichgerichtet sind; bei verschiedenem Sinne beider Bewegungen liegen die Schlingen und Spitzen nach außen.

Ist die Geschwindigkeit des Mondes kleiner als die des Planeten, so kann die Cykloide eine Gestalt haben wie Fig. 6 zeigt. Das Stück CD kehrt dann der Sonne die hohle Seite zu, während von D bis E die hohle Seite nach außen gekehrt ist; die Punkte C, D, E, ... heißen Wendepunkte.

Endlich aber ist auch der Fall denkbar, daß die Cykloide beständig ihre hohle Seite der Sonne zukehrt, Fig. 7, daß also weder Schlingen, noch Wendepunkte, noch Spitzen vorhanden sind.

Welcher von diesen Fällen bei einem jeden der zwanzig bekannten Nebenplaneten in unserem Sonnensystem eintritt, ist vor einiger Zeit von Prof. Weyer in Kiel untersucht worden.[1]) Es hat sich dabei herausgestellt, daß die Bahn des Erdmondes ihre hohle Seite beständig gegen die Sonne kehrt, was schon der Mathematiker Colin Maclaurin (gest. 1746) richtig erkannt hat, wie aus dem nach seinem Tode erschienenen Werke „An account of Sir Isaac Newtons philosophical discoveries“ ersichtlich ist. Gleichwohl ist diese Thatsache den neuesten Schriftstellern entgangen und beispielsweise Mädler hat die Mondbahn als gespitzte Cykloide nach Art der Fig. 5 abgebildet.

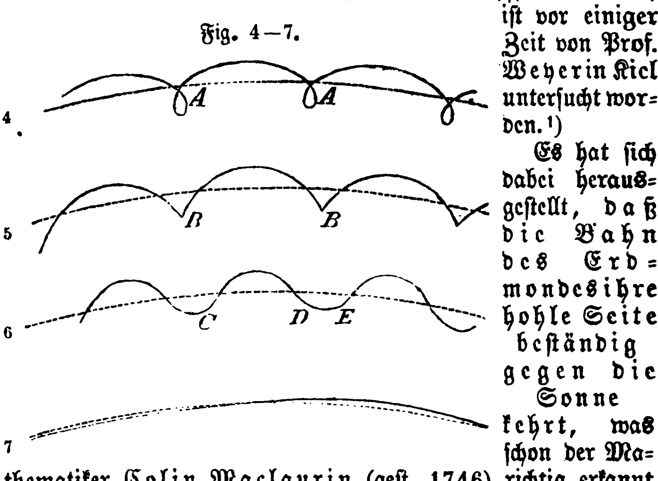


Fig. 4—7.

Die beiden Marsmonde beschreiben Wellenlinien nach Art von Fig. 6, die Wendepunkte liegen in den Quadraturen.

Die beiden innersten Jupitersmonde beschreiben Bahnen

1) Astron. Nachr. Bd. 126, Nr. 3007, S. 113.

mit Schleifen, die der Sonne zugewendet sind, ähnlich wie Fig. 4; beim ersten Monde beträgt die größte Breite der Schleife 0·2340 und ihre Länge 0·6997 des Abstandes vom Jupiter, beim zweiten Monde aber ist die Schleife sehr klein, ihre größte Breite beträgt blos 0·020, ihre Länge 0·145 des Mondbahn-Halbmessers, die Gestalt der Cykloide nähert sich also Fig. 5. Die beiden äußersten Jupitersmonde beschreiben Wellenlinien mit Wendepunkten auf der Innenseite der Jupitersbahn.

Die vier innersten Saturnsmonde beschreiben verschlungene Cykloiden (Fig. 4) mit Doppelpunkten innerhalb der Planetenbahn, und zwar ist

	beim 1.,	2.,	3.,	4. Mond
die größte Breite der Schleife	0·359	0·221	0·112	0·015
„ Länge „ „	0·907	0·676	0·441	0·167

des Abstandes des betreffenden Mondes vom Hauptplaneten. Die Schleife ist, wie man bemerkt, beim vierten Mond sehr klein und nähert sich daher Figur 5.

Die Bahnen der vier äußeren Saturnsmonde sind Wellenlinien, ähnlich Fig. 6.

Ebensolche Formen haben die Bahnen der vier Monde des Uranus und des Neptunsmondes. Da aber diese Monde rückläufig sind, so liegen die Wendepunkte auf der Außenseite der Planetenbahn, während sie bei dem Saturnsmonde sich auf der Innenseite befinden.

Der Mondhalbmesser. Die Bestimmung des scheinbaren Mondhalbmessers aus Sternbedeckungen gehört zu den wichtigsten, aber auch schwierigsten Aufgaben der messenden Astronomie. Wichtig ist diese Bestimmungsweise deshalb, weil sie am ehesten den richtigen Werth dieses Halbmessers zu geben im Stande ist, während directe Messungen der Irradiation wegen einen zu großen, Beobachtungen während totaler Sonnenfinsternisse aber infolge der Unregelmäßigkeiten des Mondrandes einen zu kleinen Werth ergeben. Heliometermessungen während totaler Mondfinsternisse werden allerdings diesen Werth ebenfalls richtig finden lassen, und aus der Vergleichung des gefundenen Werthes mit dem aus Sternbedeckungen abgeleiteten Werthe wird man über das Vorhandensein einer Refraction und einer merklichen Atmosphäre des Mondes entscheiden können. Eine scharfe Bestimmung des bei der Berechnung von Stern-

bedeckungen anzuwendenden Werthes ist aber auch deshalb von Wichtigkeit, weil dadurch erst eine richtige Verwendung der zahlreichen einseitigen Beobachtungen von Sternbedeckungen für die Mondtheorie und zur Bestimmung der mit der Mondbewegung in Beziehung stehenden astronomischen und geodätischen Constanten ermöglicht ist.

Andererseits ist aber auch die Beobachtung der Sternbedeckungen durch den Mond mit Schwierigkeiten verbunden und ins Besondere hält es schwer, einwurfsfreie Beobachtungen am hellen Mondrande zu erhalten. Denn statt des Momentes, in welchem der Stern infolge der Verdeckung plötzlich verschwindet, wird häufig der Moment notirt, von welchem an er wegen der überwiegenden Helligkeit des Mondes nicht weiter verfolgt werden kann, und ein analoger Fehler wird auch beim Austritt begangen. So kommt es, daß am hellen Mondrande die Zeiten der Eintritte, vielleicht mit Ausnahme derjenigen der hellsten Sterne, im Allgemeinen zu früh, diejenigen der Austritte aber zu spät notirt werden. Bei Benutzung solcher Beobachtungen ergiebt sich daher der Mondradius zu groß, während dagegen bei alleiniger Benutzung von Beobachtungen am dunkeln Rande die Bestimmung zu unsicher wird, wie dies u. a. aus der Küstner'schen Ermittelung des Mondhalbmessers aus Bedeckungen von Plejadensternen hervorgeht, welche im XVIII. Jahrg. dieses Jahrb., S. 48, erwähnt worden ist. Sichere Beobachtungen von Bedeckungen auch schwächerer Sterne an beiden Mondrändern während derselben Nacht sind nur bei totalen Mondfinsternissen zu erwarten. Deshalb veröffentlichte Döllen in Nr. 2615 der Astronomischen Nachrichten eine Aufforderung an die Astronomen zur Beobachtung solcher Sternbedekkungen während der totalen Mondfinsterniß am 4. October 1884, gab auch ein Verzeichniß der genäherten Positionen sämmtlicher zur Bedeckung kommenden Sterne bis herab zur 10. Größe und einiger noch schwächeren. Infolge dieser Anregung wurden 239 Eintritte und 175 Austritte von 56 Sternen an 42 verschiedenen Orten beobachtet, und aus diesen Beobachtungen hat Ludwig Struve unter Zugrundelegung des Hansen-schen Werthes für die mittlere Parallaxe des Mondes

$$\pi = 57' \, 2 \cdot 27''$$

für den mittleren Mondhalbmesser den Werth

$$r = 15' \, 32{\cdot}85'' \pm 0{\cdot}07''$$

abgeleitet [1]).

Das Beobachtungsmaterial ist von Struve auch darauf hin untersucht worden, ob sich daraus eine Abplattung des Mondes erkennen läßt; jedoch war das Resultat ein negatives. Dagegen ergaben sich Andeutungen von ausgedehnten Hoch- und Tiefländern auf dem Monde.

Die Masse des Mondes ist kürzlich von William Harkneß auf Grund der von Baird und Darwin veröffentlichten „Resultate der harmonischen Analyse der Gezeiten-Beobachtungen“ gleich 0·012714 ± 0·000222 der Erdmasse gefunden worden.[2]) Der früheste Versuch, die Masse des Mondes aus den Fluthérscheinungen zu berechnen, rührt von Newton her, welcher im 3. Buche seiner „Principia“ (Prop. XXXVII, Coral. 6) dafür den Werth 1/39·788 gegeben hat. Derselbe ist abgeleitet aus der Fluthöhe zur Zeit des Neu- und Vollmondes einerseits, des ersten und letzten Viertels andererseits. Auf die Fehler dieser Methode hat schon Laplace 1818 aufmerksam gemacht, und Airy hat gezeigt, warum eine genaue Bestimmung der Mondmasse blos aus den halbmonatlichen Ungleichheiten der Tiden unmöglich ist. Erst die stetigen Aufzeichnungen des Wasserstandes der Meere durch selbstregistrirende Apparate (Mareographen) hat eine zuverlässigere Bestimmung der Mondmasse aus den Fluterscheinungen ermöglicht.

Mars. — Wie W. H. Pickering berichtet,[3]) ist es Wilson im April 1890 gelungen, 14 Photographien des Mars zu erhalten, 7 am Vormittag des 10. und 7 am nächsten Tage. Beidemal wurde also dieselbe Seite des Planeten abgebildet. Auf allen Photographien sind charakteristische und leicht zu identificirende Flecke und andere Gebilde erkennbar, besonders merkwürdig aber ist es, daß auf den Abbildungen vom 11. April der weiße Südpolarfleck beträchtlich größer erscheint, als auf denen des vorhergehenden Tages. Pickering

---

1) L. Struve, Bestimmung des Mondhalbmessers aus den während der totalen Mondfinsterniß 1884, Oct. 4 beobachteten Sternbedeckungen. Dorpat, 1889. Referat in der „Naturwissensch. Rundschau“, Jahrg. 1891, Nr. 6, S. 74.

2) Science, 1890 Nov. 14.

3) Sidereal Messenger, June 1890.

schätzt die Fläche des sichtbaren Theiles dieses Fleckes etwas kleiner als die Fläche der Vereinigten Staaten von Nordamerika. Daß die Ausdehnung dieses Fleckes mit den Jahreszeiten des Mars wechselt, war schon lange bekannt, es scheint aber hier zum erstenmal das genaue Datum einer solchen Veränderung festgestellt zu sein.

Planetoiden. — Das Jahr 1890 ist sehr reich gewesen an Entdeckungen in der Gruppe der kleinen Planeten; es sind nämlich fünfzehn derartige Himmelskörper entdeckt worden:

(288) Glauke am 21. Februar von Luther in Düsseldorf, 11. Größe;
(289) Nenetta am 10. März von Charlois in Nizza, 13. Größe;
(290) Bruna am 20. März von Palisa in Wien, 13. Größe;
(291) Alice am 25. April von Palisa in Wien, 13. Größe;
(292) Ludovica am 25. April von Palisa in Wien, 12. Größe;
(293) Brasilia am 20. Mai von Charlois in Nizza, 13. Größe;
(294) Felicia am 15. Juli von Charlois in Nizza, 12. Größe;
(295) Theresia am 17. August von Palisa in Wien, 13. Größe;
(296) Phaëtusa am 19. August von Charlois in Nizza, 13. Größe;
(297) Cäcilia am 9. September von Charlois in Nizza, 12. Größe;
(298) Baptistina am 9. September von Charlois in Nizza, 13·5. Größe;
(299) am 7. October von Palisa in Wien, 14. Größe;
(300) Geraldina am 3. October von Charlois in Nizza, 13·5. Größe;
(301) am 16. November von Palisa in Wien, 13. Größe;
(302) Clarissa am 15. November von Charlois in Nizza, 13. Größe.

Der Planetoid (300) wurde von Charlois beim Nach-

suchen nach dem Planetoiden (298) aufgefunden, der am 9., 10. und 16. September beobachtet, dann aber des Mondscheins wegen nicht wieder gesehen worden war. Sowohl Charlois als auch Palisa, der ihn am 11. und 22. October beobachtet hatte, hielten ihn für (298), und erst Berberich[1]) erkannte bei der Bahnberechnung, daß man es mit einem neuen Körper zu thun habe. Da inzwischen (299) von Palisa entdeckt worden war, so erhielt jener die Nummer (300). Auch (302) ist beim Suchen nach (298) gefunden und eine Zeitlang für diesen gehalten worden.

Von den im Jahre 1889 entdeckten Planetoiden, welche im vorigen Jahrgange dieses Jahrbuchs noch ohne Namen aufgeführt sind, haben inzwischen folgende die beistehenden Namen erhalten: (283) Emma, (284) Amalia, (285) Regina und (286) Iclea.

Wie schon früher erwähnt worden ist (dieses Jahrbuch XXV), hat sich die Redaction des Berliner „Astronomischen Jahrbuchs“ angesichts der schnell wachsenden Zahl der bekannten Planetoiden veranlaßt gesehen, die Bahnberechnung in Zukunft auf einige der interessanteren Körper dieser Gruppe zu beschränken. Nun sind aber die bisher vom Berliner Jahrbuch veröffentlichten Bahnelemente der Förderung unserer Kenntnisse bezüglich der Gruppe der kleinen Planeten außerordentlich nützlich gewesen, da es mit ihrer Hilfe immer leicht möglich war, zu entscheiden, ob ein beobachtetes Object mit einem bereits bekannten Planetoiden identisch oder ein neu entdecktes ist. Soll daher nicht die weitere Entdeckung solcher Weltkörper ins Stocken gerathen, so ist es wünschenswerth, daß ein anderes Institut die von der Redaction des Berliner Jahrbuchs lediglich aus Mangel an ausreichenden Arbeitskräften aufgegebene Arbeit aufnimmt und weiter fortsetzt. Es ist auch bereits jenseits des Oceans der Hoffnung Ausdruck gegeben worden, daß in Nordamerika, wo immer und immer wieder neue, reich ausgestattete astronomische Institute gegründet werden, ein solches der Gruppe der kleinen Planeten seine besondere Aufmerksamkeit widmen möge[2]). Und ebenso haben die Mitglieder des

1) Astron. Nachr. Bd. 126, Nr. 3004, S. 64.

2) In den von der Lick-Sternwarte unter Holden's Leitung herausgegeb. „Publications of the Astron. Society of the Pacific“,

Pariser Längenbureaus es für sehr dringlich erklärt, ihr Recheninstitut derart zu erweitern, daß dasselbe in Zukunft die Berechnung der kleinen Planeten übernehmen kann. Sie hoffen auch die erforderlichen Mittel von der französischen Regierung zu erlangen. Die Umstände und Erwägungen, welche eine fortgesetzte weitere Verfolgung der bereits bekannten wie der neu zu entdeckenden Planetoiden wünschenswerth machen, hat Tisserand sehr eingehend auseinander gesetzt [1]).

Die Beschäftigung mit diesen Gliedern unseres Planetensystems hat bisher in verschiedenen Richtungen fördernd auf die Entwickelung der Astronomie gewirkt. Der Wunsch, diese kleinen, von den Fixsternen nur durch ihre Bewegung zu unterscheidenden Körper schnell als Planeten zu erkennen, ist eine Hauptveranlassung zur Herstellung genauer Sternkarten und Kataloge gewesen. Es sei in dieser Hinsicht erinnert an den Atlas von Harding (1822) die Ekliptikalkarten der Berliner Akademie (1830—59), sowie diejenigen von Hind (1844—54) und von Chacornac (1854—63), an die Bonner Sternkarten (1872) u. a. Die Fortführung des Chacornac'schen Atlas durch die Gebrüder Henry in Paris hat auch, wie bereits im XXI. Jahrgange dieses Jahrbuchs, S. 66, berichtet worden ist, Anlaß gegeben zur Benutzung der Photographie für die Herstellung von Sternkarten und damit überhaupt zur raschen Entwickelung der Himmelsphotographie in den letzten Jahren. Bekanntlich hat der astrophotographische Congreß, welcher 1887 in Paris versammelt war, eine photographische Aufnahme aller Sterne bis herab zur 14. Größe beschlossen (dies. Jahrbuch XXIII, S. 71). „Kann aber", so fragt Tisserand, „dieses Unternehmen alle seine Früchte bringen, wenn man sich entschließt, Planeten der 13. Größenclasse unbeachtet zu lassen"?

Nicht geringer ist aber auch die Förderung, welche der Theorie durch die Entdeckungen in der Gruppe der kleinen Planeten zu theil geworden. Bekanntlich wurde der erste Körper dieser Gruppe, die Ceres, in der ersten Nacht dieses

---

No. 10, p. 238. Vgl. Berberich, „Die Gruppe der kleinen Planeten" in der „Naturwissensch. Rundschau", VI, Nr. 16 und 17.

1) Tisserand, „La question des petites planètes." Annuaire pour l'an 1891, publié par le Bureau des Longitudes. Notice scientifique B.

Jahrhunderts, 1. Januar 1801, von Piazzi in Palermo zufällig entdeckt und bis 11. Februar verfolgt, wo Annäherung des Planeten an die Sonne und Unwohlsein Piazzi's die Beobachtungen unterbrachen. Die Mittheilungen über diese Beobachtungen, welche Bode in Berlin erst am 20. März erreichten, waren nun zwar genügend, um als erste Annäherung eine Kreisbahn zu berechnen und überhaupt die planetarische Natur des Objectes festzustellen, das der Entdecker anfangs für einen Kometen hielt; die mathematische Theorie war aber damals noch nicht im Stande, aus den über einen kleinen Bogen der Bahn zerstreuten Beobachtungen letztere so genau zu berechnen, daß eine Wiederauffindung des Planeten nach seinem Wiederaustritt aus den Strahlen der Sonne möglich war. In der That erwiesen sich verschiedene Nachforschungen nach dem neu entdeckten Planeten als fruchtlos, was zu mancherlei Spöttereien Anlaß gab. Da schuf Gauß, damals noch ein junger Mann von 24 Jahren die Methode, die er später in seiner berühmten „Theoria motus" (1809)[1]) entwickelt hat und welche es ihm ermöglichten, eine genaue elliptische Bahn der Ceres und eine vom November 1801 beginnende Ephemeride zu berechnen, mit deren Hilfe Olbers den Planetoiden am 1. Januar 1802 wieder fand. Als dann Olbers am 28. März 1802 einen zweiten Planetoiden, die Pallas, ungefähr in demselben mittleren Abstande von der Sonne auffand und die Rechnung ergab, daß beide einander auf der Knotenlinie ihrer Bahnen sehr nahe kommen können, kam Olbers auf die Vermuthung, daß diese beiden kleinen Planeten vielleicht Bruchstücke eines größeren, durch eine Explosion zerstörten Weltkörpers sein möchten. Diese Hypothese führte in der That auf die Entdeckung der Juno und Vesta durch Harding am 1. September 1804 und Olbers am 29. März 1807; weitere Entdeckungen in der Nähe jener Linie erfolgten aber nicht, obwohl Olbers seine Nachforschungen bis 1816 fortsetzte und die weiteren Planetoiden-Entdeckungen seit 1845 haben Nichts mit Olbers' Hypothese zu thun.

Wenn es aber auch nicht statthaft ist, eine größere An-

---

1) Theoria motus corporum coelestium in sectionibus conicis solem ambientium", deutsch von Haase (Hannover 1865).

zahl solcher Körper von einem einzigen abzuleiten, so zeigen doch einzelne Paare eine Aehnlichkeit der Bahnelemente, die kaum zufällig sein dürfte. Tisserand macht in dieser Hinsicht auf folgende Paare aufmerksam:

	a	e	☊	i
(37) Fides	2·644	0·176	8·4°	3·1°
(66) Maja	2·645	0·175	8·3	3·1
(106) Diana . . .	3·17	0·18	63·2	4·6
(245) Vera	3·10	0·20	62·2	5·2
(218) Bianca . . .	2·67	0·12	170·8	15·2
(246) Asperine . . .	2·69	0·10	162·6	15·6
(84) Klio	2·36	0·24	327·5	9·4
(249) Ilse	2·38	0·22	334·7	9·7

Höchst wahrscheinlich werden sich bei weiteren Entdeckungen in dieser Gruppe noch mehr solche Analogien ergeben und vielleicht wird dadurch einiges Licht über die Entstehung des Asteroiden-Schwarmes verbreitet werden.

Durch die Anziehung der großen Planeten Jupiter und Saturn gestalten sich die Bewegungen der Planetoiden ziemlich verwickelt und es hat sich deshalb die Nothwendigkeit ergeben, die Berechnung der Störungen soweit als möglich zu erleichtern. Dies ist auch im Laufe der Zeit gelungen, und was in dieser Hinsicht bezüglich der kleinen Planeten geschehen ist, das hat sich dann bei Berechnung der Kometen, besonders derjenigen mit kurzer Umlaufszeit, sehr nützlich erwiesen. Zwischen den Bahnen dieser Kometen und denen einiger Planetoiden besteht kaum noch ein wesentlicher Unterschied. Früher hielt man für charakteristisch die bedeutende Excentricität der Kometenbahnen und die auffallende Verschiedenheit ihres größten und kleinsten Abstandes von der Sonne. Letztere verhalten sich z. B. bei dem Encke'schen Kometen wie 12:1. Aber bei dem ersten Tempel'schen Kometen 1867 II ist dieses Verhältnis 3:1, während dasselbe andererseits bei den Planetoiden (104), (175) und (183) ungefähr 1·9:1, bei (33) 2:1, bei (137) 2·2:1 beträgt. Aber es giebt zweifellos Kometen mit noch

kreisähnlicherer Bahn als der Tempel'sche. So wissen wir von dem Wolf'schen Kometen 1884 III, der am 4. Mai 1891 auf der Lick-Sternwarte wieder aufgefunden worden ist, daß er vor der großen Störung durch Jupiter im Jahre 1875 in einer solchen Bahn gelaufen ist, und wenn damals die Riesenfernrohre der Jetztzeit zur Verfügung gestanden hätten, so würde man ihn wahrscheinlich auch in dieser Bahn beobachtet haben. Mit den nöthigen optischen Kräften werden also wohl auch künftig Kometen beobachtet werden, deren Excentricität nicht größer ist als bei einzelnen der kleinen Planeten.

Unter diesen Umständen ist aber ein gemeinsamer Ursprung der Kometen und Planetoiden nicht unwahrscheinlich, und es werden dann auch die kosmologischen Verhältnisse, die man an den Planetoiden erkennt, für die Kometen Gültigkeit haben. Besonders kommt hier die Art der Vertheilung der Planetoiden in Betracht, deren innerster (149) Medusa sich in der mittleren Entfernung von 2·13 Erdbahnhalbmessern um die Sonne bewegt, während bei dem äußersten (279) Thule der mittlere Abstand von der Sonne gerade doppelt so groß, 4·26, ist. Der ganze Ring hat also, soweit wir bis jetzt wissen, eine Breite von mehr als 300 Millionen Kilometer. Zwischen diesen äußersten Grenzen sind aber die mittleren Entfernungen nicht gleichmäßig vertheilt, sondern es zeigen sich Lücken, und zwar merkwürdigerweise besonders in Entfernungen, denen Umlaufszeiten entsprechen, welche zu der des Jupiter in einem einfachen rationalen Verhältniß stehen, etwa $1/2$, $1/3$, $2/3$, $2/5$ u. s. w. Stände an einer solchen Stelle ein Planetoid, so würde derselbe nach einer bestimmten Anzahl von Umläufen wieder genau dieselbe Stellung gegen den Jupiter haben, es würden sich also die Störungen des letzteren in derselben Richtung wiederholen und schließlich müßte eine gänzliche Veränderung der Bahn eintreten. Aehnliche Lücken begegnen uns auch im Ringsystem des Saturn, und zwar an Stellen, wo die Wirkungen der Monde sich summiren müssen. In diesem System aber stehen die einzelnen Körper, die dasselbe zusammensetzen, ungleich dichter als in dem System der kleinen Planeten. Man kann daraus ermessen, welche Wichtigkeit eine möglichst vollständige Kenntniß dieser letzteren in kosmologischer Hinsicht besitzt.

Daß einige der innersten Planetoiden, die der Erde sehr nahe kommen können, ein gutes Mittel zur Bestimmung der Sonnenparallaxe darbieten, ist schon früher in diesem Jahrbuche (XI, S. 32; XXVI, S. 38) erwähnt worden. Dagegen dienen die äußeren Glieder der Gruppe zur Ermittelung der Masse des Jupiter, deren genaue Kenntniß für die Berechnung der Bewegung der Planeten und Kometen so überaus wichtig ist. Schon die Beobachtung der zuerst entdeckten Planetoiden führte am Anfang dieses Jahrhunderts zu einer Vergrößerung des früher angenommenen Werthes um 1/50.

Alle diese Umstände und noch andere lassen es als in hohem Grade wünschenswerth erscheinen, daß die Nachforschung nach neuen Gliedern der Planetoidengruppe keine Unterbrechung erleidet.

Jupiter. — Die Oberfläche dieses Planeten ist während seiner Opposition im Jahre 1889 von James E. Keeler auf der Lick-Sternwarte sehr sorgfältig beobachtet worden.[1]) Die Stellung des Jupiter, nahezu in seiner südlichsten Declination, war allerdings diesen Beobachtungen nicht günstig; der Planet erreichte in der Breite der Lick-Sternwarte nur eine Höhe von 29°, blieb also für die viel weiter nördlich liegenden europäischen Sternwarten dem Horizonte noch näher. Deshalb sind auch hier nur wenig Beobachtungen während dieser Opposition ausgeführt worden. Die Vorzüglichkeit der auf der Lick-Sternwarte zu Verfügung stehenden Instrumente, sowie die dort während der Sommermonate vorhandene ausgezeichnete Reinheit und Ruhe der Luft haben aber trotzdem eine große Anzahl guter Beobachtungen ermöglicht. Meist beobachtete Keeler mit dem 36zölligen Refractor bei 320facher Vergrößerung; bisweilen auch bei stärkerer; an einigen Abenden wurde auch der 12zöllige Refractor benutzt und manchmal zur Vergleichung auch der 6 1/2zöllige.

Bei diesen Beobachtungen trat die Ueberlegenheit des großen 36zölligen Refractors am meisten in Nächten mit besonderer Durchsichtigkeit der Luft hervor; doch hebt Keeler als wichtig für die Frage nach der relativen Wirksamkeit großer und kleinerer Fernröhre die Thatsache hervor, daß, obgleich der

---

1) „Himmel und Erde." II. Jahrg. S. 495 u. 543. Der Beschreibung sind acht Abbildungen beigegeben.

Einfluß ungünstiger Luftverhältnisse sich in Näherung der Leistungen der Instrumente von verschiedener optischer Kraft äußert, doch kein Fall vorkam, in welchem das große Fernrohr nicht doch irgend welche Vorzüge gezeigt hätte. Diese Ueberlegenheit würde aber bei ungünstigen atmosphärischen Zuständen kaum im Verhältniß zu der Größe und Kostbarkeit des Instrumentes stehen, weshalb solche Riesenfernrohre nur da am Platze sind, wo sich ihre optische Kraft voll ausnutzen läßt. Insbesondere haben Keeler's Jupiterbeobachtungen außer Zweifel gestellt, daß der große Refractor sich ebenso vorzüglich zum Studium der Einzelheiten von Planetenscheiben eignet, wie zur Trennung und Messung naher Doppelsterne, zur Erkennung lichtschwacher Sterne, zur Erforschung der Structur von Nebeln oder zur Verfolgung lichtschwacher Kometen.

In klaren Nächten bot Jupiter einen wundervollen Anblick dar und einen Reichthum von Einzelheiten, der sich in Zeichnungen nicht wiedergeben läßt. Mit Ausnahme der Polarregionen und des bekannten rothen Fleckes war die Oberfläche kaum irgendwo gleichmäßig gefärbt, sondern überall mit flockigen, sehr unregelmäßig geformten Wolken bedeckt. Keeler hat den Anblick, den die Jupiterscheibe darbot, auf 24 Zeichnungen wiederzugeben versucht, von denen er acht a. a. O. veröffentlicht hat. Durch die schnelle Rotation des Jupiter ist die Darstellung wesentlich erschwert, denn wegen der raschen Aenderung des Aussehens sind 15 bis 20 Minuten die größte für eine Darstellung zuläßige Zeit. Leider ist bis jetzt das Zeichnen am Teleskop das einzige Mittel, um ein brauchbares Bild einer Planetenscheibe zu erhalten; denn es hat noch keine Photographie auch nur entfernt die Einzelheiten wiederzugeben vermocht, welche das Auge auf einer Planetenscheibe erblickt. Doch darf man sich angesichts der raschen Fortschritte der Astrophotographie in den letzten Jahren der Hoffnung hingeben, daß auch hier die Photographie in nicht zu ferner Zeit wirksam helfend eingreifen und die gegenwärtig noch sehr einflußreiche persönliche Auffassung der Beobachter beseitigen wird.

Hiernach wenden wir uns zu Keeler's Beschreibung der hauptsächlichsten Bildungen auf der Jupitersoberfläche.

Als Aequatorialgürtel bezeichnet er mit A. Stanley Williams, der in seinen „Zenographischen Fragmenten" eine

Anzahl genauer Längenbestimmungen ausgezeichneter Punkte auf der Jupitersoberfläche und ihrer Rotationsdauer veröffentlicht hat, den zwischen den beiden rothen Aequatorstreifen gelegenen Theil, dessen Mitte übrigens merklich vom Mittelpunkt der Scheibe abweichend nach Norden liegt. Dies rührt von der Neigung der Planetenachse gegen die Gesichtslinie her; mit Rücksicht darauf ergiebt sich, daß diese Zone nahezu mit dem Aequator zusammenfällt, vielleicht ein wenig südlicher liegt. Die Mitte der Aequatorialzone war durch ein lachsfarbenes Band markirt, ihre Ränder waren glänzend weiß, aus rundlichen, wolkenartigen Massen gebildet, stellenweise als lange Lichtstreifen in die rothen Streifen eintretend. Das mittlere Band war gewöhnlich an mehreren Stellen von einem Rande bis zum anderen durch Verbreiterungen der weißen Wolken unterbrochen, welche eine erhebliche Schwächung in der Färbung erzeugten. Bisweilen brachte, besonders in schwächeren Instrumenten, die abwechselnde Folge von dunklerer und hellerer Schattirung den Eindruck hervor, als sei der Aequatorialgürtel in regelmäßige Felder getheilt. Manchmal bedeckte auch eine röthliche Färbung, etwa dem helleren Theile der rothen Streifen gleich und deutlich von dem lachsfarbenen Bande sich abhebend, einen großen Theil des Aequatorialgürtels. Die wunderbarsten Gegenstände in dieser Region waren aber die Lichtfäden, welche auf beiden Seiten des Aequatorialgürtels in die rothen Streifen hineinreichten und die in allen Zeichnungen auftreten. Nahe am Aequatorialgürtel waren sie weiß und scharf begrenzt, im weiteren Verlauf aber röthlicher und mehr verwaschen, und endlich verloren sie sich ganz in dem allgemeinen Roth des Hintergrundes. Auf besonders guten Bildern bestanden sie nahe am Aequatorialgürtel aus unregelmäßigen rundlichen oder gefiederten Wolken, die weiterhin immer lichtschwächer wurden, bis keine Structur mehr erkennbar war. Längere derartige Fäden waren immer nach dem nachfolgenden Rande der Jupitersscheibe gerichtet, und den Beobachtungen nach stellten sie Wolkenmassen dar, welche, von den Rändern der Aequatorialzone nach außen strömend, allmählich hinter dem voraneilenden Strom der Aequatorialzone zurückblieben. In einzelnen Fällen ließ sich auch ein solches Abströmen nach außen durch Beobachtung erhöhter Punkte oder Knoten auf den Fäden erkennen.

Diese Fäden und weitere Einzelheiten in den rothen Streifen gehörten übrigens zu den schwierigsten Gebilden auf dem Jupiter, zumal sie beständige rasche Veränderungen erlitten. Bisweilen wurden zwei, niemals aber mehr, parallele Streifen beobachtet; wurde ein dritter von ihnen getroffen, so schien er in den weißen Rand des rothen Streifens hinein gedrängt zu werden. Die Austrittsstellen der Fäden im Aequatorialgürtel zeigten etwas größere als die durchschnittliche Helligkeit und fast immer einen eigenthümlichen fahlen, olivengrünen Ton, der anderwärts nicht wahrgenommen wurde.

Ein Theil des Aequatorialgürtels scheint besondere Neigung zur Activität zu besitzen; dort gingen die Veränderungen am schnellsten vor sich, und es wurden einige Fäden sichtbar, welche entgegengesetzt der gewöhnlichen Richtung verliefen, wahrscheinlich Wolkengebilde, die in der Rotationsrichtung emporgeschleudert wurden mit einer Geschwindigkeit, die groß genug war, sie auf kurze Zeit der allgemeinen Aequatorialströmung vorauseilen zu lassen.

Von den beiden rothen Streifen zeigte der nördliche die rothe Farbe entschiedener als der südliche, dessen Färbung mehr in Purpur überging. Durchweg machten dieselben die Erscheinung eines passiven Mediums, in welchem die Bildung der Fäden und anderer Gebilde vor sich gingen. Keeler macht darauf aufmerksam, daß man dieselben völlig naturgetreu darstellen kann durch Fäden einer weißen wolkigen Masse, die in einer halb durchsichtigen röthlichen Flüssigkeit schwimmen, bisweilen untertauchen oder an die Oberfläche steigen. Die dunkeln Flecke, welche man häufig auf den rothen Streifen erblickt, wurden fast immer zwischen zwei Fäden beobachtet an der Stelle, wo der eine eine scharfe Krümmung macht. Sie hatten die Farbe der Streifen, nur in tieferer Nuance, waren nie rund, sondern unregelmäßig, gezackt.

Die äußere Grenze des südlichen Streifens war bestimmter als die des nördlichen, welche gewöhnlich mit röthlichen Trümmern, ähnlich wie die verwaschenen Enden der Fäden, umsäumt war. Abgesehen von den erwähnten dunkeln Flecken war die große Bucht hinter dem viel besprochenen „rothen Fleck" der am dunkelsten gefärbte Theil der rothen Streifen.

Von dem rothen Fleck hat Keeler ein Bild in größerem

Maaßstabe gegeben, welches dessen Aussehen am Abend des 5. September bei 630facher Vergrößerung zeigt. Seine Farbe war ein mattes Rosa, etwas heller in der Mitte. Der Umriß war ziemlich regelmäßig elliptisch, umsäumt von hellen weißen Wolken, die einen ununterbrochenen, aber an dem südlichen vorangehenden Ende sehr schmalen Ring bildeten. An dieser Stelle schien bei nicht günstigen optischen Verhältnissen der dort endende graue Gürtel sich mit dem rothen Fleck zu vermischen, obwohl das trübe Graugelb des Gürtels deutlich von dem Rosa des rothen Fleckes verschieden war. Mit Ausnahme der etwas helleren Mitte war die Färbung des Fleckes gleichmäßig; doch zeigt eine Skizze von Barnard vom 9. Juni einen vom nördlichen vorangehenden Ende hereinragenden dunkeln Schatten. Nach Barnard ist übrigens der rothe Fleck merklich kürzer als im Jahr 1880; im Jahr 1889 betrug die Länge ungefähr 29800 km.

Gürtel der Südhemisphäre. Die Gegend der Südhalbkugel vor dem rothen Fleck war grau und weiß gestreift. Der erste, unmittelbar an den südlichen rothen Streifen grenzende und an dem rothen Fleck endende weiße Streifen bot einige charakteristische Züge: sein vorangehendes Ende war mit dem Aequatorgürtel verbunden, und dieses Band, welches sich quer über den südlichen rothen Streifen hinwegzog, glich etwa den erwähnten Lichtfäden, doch war es breiter, von festerer Structur und völlig weiß. Die charakteristische Farbe des rothen Streifens ließ sich weit in den Raum hinein verfolgen, der ihn von dem nächsten weißen Gürtel im Süden trennte. Ueber den eigentlichen Zusammenhang dieses Bandes mit dem Aequatorialgürtel ist nichts Bestimmtes ermittelt worden. Hinter dem rothen Fleck gingen die beiden weißen Streifen in einen breiten, gleichförmig grauen Gürtel mit zahlreichen glänzenden weißen Punkten über, von denen die kleineren rund waren und helle Knoten auf den verschwundenen Enden der erwähnten weißen Streifen darzustellen schienen. Sie waren von keiner dunkleren Schattirung umgeben.

Ungefähr 150 Längengrad hinter dem rothen Fleck folgten zwei ovale weiße Flecken, um welche kleinere runde auffallend symmetrisch gruppirt waren, und 70° weiter folgte ein großer ovaler Fleck mit einem kleineren runden an jedem Ende. Diese

Gruppen sind fast auf allen Bildern sichtbar. Der letzten Gruppe folgten noch ein oder zwei einzelne Flecke, der graue Gürtel verlief dann in die dem rothen Fleck vorangehenden Streifungen. Auf mehreren Zeichnungen tritt auch noch ein isolirter weißer Fleck in hoher südlicher Breite auf.

Diese hellen Flecke schienen einen abstoßenden Einfluß auf die weißen Streifen ihrer Nachbarschaft zu üben; bei sehr scharfen Bildern bemerkte man, wie sich diese Streifen über die Flecken hinwegwölben. Keeler weist darauf hin, daß dies möglicherweise der Schwerkraft zuzuschreiben sein mag, „ähnlich wie sich die Nebelstreifen um die Abhänge eines irdischen Berges herumziehen."

Gürtel der Nordhalbkugel. Viel ärmer an Einzelheiten als die südliche ist die nördliche Hälfte des Jupiter. Sie war mit abwechselnden hellen und dunkeln Streifen bedeckt, welche letztere Trennungsspalten in den weißen Wolkenmassen glichen. Die wolkige Natur der Jupitersoberfläche trat am auffallendsten in diesen Streifen zu Tage. „In überraschender Aehnlichkeit sieht man eine irdische Copie davon in dem Wolkenmeer, welches zuweilen durch das Thal westlich vom Mount Hamilton eindringt, bei hellem Himmel und vollem Sonnenschein weit unterhalb der Höhe der Sternwarte schwebend". Der röthliche Ton des Aequatorialgürtels wurde auch an dem ersten dunkeln Streifen nördlich und südlich von den rothen Streifen wahrgenommen. Weiße Flecken wurden nördlich vom Aequator nicht beobachtet, wohl aber dunkle Flecke, die aber im großen Refractor immer nur als dunklere Wolkenmassen in den Räumen zwischen den hellen Streifen erschienen.

Indem Keeler eine Schilderung der wesentlichsten und für den Zustand des Jupiter im Jahre 1889 charakteristischen Züge giebt, hebt er noch besonders hervor, daß nicht nur beständig schnelle Aenderungen des feinen Details der Oberfläche stattfinden, sondern daß auch der Gesammtcharakter derselben sich in den letzten Jahren erheblich geändert hat. Ob diese Veränderungen periodischer Natur sind oder beständig fortschreiten, das kann nur durch Vergleichung getreuer Abbildungen erkannt werden.

Rotation des Jupiter. In der Sitzung der Petersburger Akademie der Wissenschaften vom 18. November 1890

theilte Belopolski seine Untersuchungen über die Rotation des Jupiter mit.[1]) Cassini scheint zuerst die Analogie zwischen diesem Planeten und der Sonne bemerkt zu haben, indem er darauf hinwies, daß bei beiden die Rotationsgeschwindigkeit am Aequator größer ist als in höheren Breiten. Belopolski hat nun aus Beobachtnngen und Zeichnungen von Cassini, Herschel, Schröter und Anderen mehr als hundert Winkelgeschwindigkeiten in verschiedenen jovigraphischen Breiten abgeleitet. Dabei zeigt es sich, daß unter den Rotationszeiten zwei vorherrschend sind: die eine von ungefähr 9 Stunden 51 Minuten ist fast ausschließlich auf die Zone vom 5° nördlicher bis 5° südlicher Breite beschränkt; die andere von ungefähr 9 Stunden 55·5 Minuten, welche aus den Beobachtungen auf der übrigen Oberfläche erhalten wird, wenn man die beiden Gürtel zwischen 5° und 10° Breite auf beiden Halbkugeln ausnimmt, in denen beide Geschwindigkeiten gleich häufig vorkommen. Diese Schlüsse werden durch die in den letzten Jahren von Keeler angestellten Beobachtungen bestätigt.

Eine eigenthümliche Erscheinung bilden die dunkeln Vorübergänge der Jupitermonde vor der Scheibe des Planeten. Keeler hat neuerdings über mehrere derartige Beobachtungen berichtet[2]) und das Wesentliche der Erscheinung in folgenden Sätzen zusammengefaßt:

Bei gewöhnlichen Vorübergängen erscheint ein Jupitermond hell, wenn er sich in der Nähe des Randes auf die Jupiterscheibe projicirt, wird aber in der Regel unsichtbar, wenn er den mittleren Theil der Scheibe erreicht.

Bisweilen aber erscheint ein Mond während des Vorüberganges dunkler als die Oberfläche des Jupiter, und es mag wohl öfters ein Mond für seinen Schatten gehalten worden sein. Beim Austritt aus der Planetenscheibe, vor dem Hintergrund des Himmels, erscheint der Mond gleichwohl ganz hell.

Die dunkeln Vorübergänge sind häufiger bei den entfernteren Monden als bei den dem Jupiter zunächst stehenden.

Die Erscheinung tritt unregelmäßig auf und läßt sich nicht vorher bestimmen.

1) Nature XLIII, p. 184.
2) Publications of the Astronomical Society of the Pacific, Vol. II, No. 11.

Saturn. — Vor einiger Zeit hat Asaph Hall seine in den Jahren 1875—89 in Washington angestellten Beobachtungen des Saturn veröffentlicht,[1]) aus denen hervorgeht, daß die Oberfläche dieses Planeten in diesem Zeitraume nur unbedeutende Veränderungen erlitten hat, wenn man absieht von der Entstehung eines weißen Fleckes am Aequator, 7. December 1876, dessen schon im XIV. Jahrg. dieses Jahrbuches gedacht worden ist. Daselbst ist auch schon erwähnt worden, daß Hall aus Beobachtungen dieses Fleckes eine Rotationszeit des Planeten von 10 Std. 14 Min. 23·8 Sec. ± 2·3 Sec. abgeleitet hat, nur wenig abweichend von W. Herschel's Werth 10 Std. 16 Min. 0·4 Sec. Sehr sorgfältig wurde die Begrenzung des Schattens untersucht, den der Planet auf den Ring warf; es wurde aber keinerlei Einschnitt in derselben bemerkt, im Gegensatz zu älteren Beobachtungen von Trouvelot, der einen sehr auffallenden Einschnitt gesehen hat. Was die Theilungen des Rings anlangt, so wurde auf dem innersten Ringe keine Theilungslinie erkannt; die Encke'sche Theilungslinie auf dem äußersten Ringe war nur zeitweilig schwach angedeutet und machte nicht den Eindruck einer wirklichen und beständigen Unterbrechung. Auch bei der Cassini'schen Haupttheilung hatte es den Anschein als sei hier keine vollkommene Trennung des Ringsystems, sondern als seien in dem dunkeln Raume noch Massentheilchen vorhanden.

Ferner sind von Trouvelot ausführlichere Mittheilungen gemacht worden über seine Beobachtungen der Ringe in den Jahren 1877—78, als Sonne und Erde durch die Ringebene gingen.[2]) Dieses Ereigniß tritt im Herbst des laufenden Jahres wieder ein, der Ring verschwindet am 22. September 1891 und wird wieder sichtbar am 30. October.

Die Färbung des Ringes erschien im Mai 1877 gelblich oder schwach orange im Vergleich mit der Farbe des Planeten, während umgekehrt in den Jahren 1872—76 an dem letzteren selbst eine mehr gelbliche Färbung beobachtet wurde.

Von dem Zeitpunkte an, in welchem die Sonne nur noch 4½° über der Ringebene stand, bis zum Eintritt in diese Ebene

1) Nature XLIII, p. 65. Washington Observations. Appendix II.

2) Bulletin Astronomique VII. Nature XLII, p. 429.

nahm die Helligkeit des Ringes beständig ab, um nachher auf der entgegengesetzten Seite wieder zuzunehmen bis die Sonne den gleichen Abstand erreicht hatte.

Vom 6. October 1877, als die Sonne 1°49′ nördlich über der Ringebene stand, bis zum 6. Februar 1878, zu welcher Zeit sie durch diese Ebene ging, nahm die Breite der beleuchteten Fläche allmählich ab, bis sie nur noch das Aussehen einer feinen, schwer erkennbaren Linie hatte. Diese Abnahme der Breite schien durch einen langsam dunkler werdenden Schatten hervorgebracht zu werden, den Trouvelot auf Rechnung einer über die Ebene des Ringes sich erhebenden, gegen den Planeten schwach geneigten Zone setzt. Um die beobachtete Erscheinung zu erklären müßte die erhöhte Zone auf dem äußeren Ringe 6000 km von seinem äußeren Rande eine Höhe von ungefähr 400 km haben über der Ringebene besitzen, und wenn die nördliche und die südliche Fläche symmetrisch sind, so beträgt also die Dicke der Zone 800 km.

Von den mancherlei Beobachtungen, die Trouvelot noch weiter beschreibt, seien hier noch erwähnt, daß die Cassini'sche Trennungslinie deutlicher sichtbar war auf der Ostseite des Planeten, sobald die Sonne nur noch zwischen 0°45′ und 0°27′ über der Ringebene stand, und daß die Saturnscheibe gleich der des Jupiter am Rande merklich heller war als anderwärts.

Während der Oppositionen des Planeten in den Jahren 1886 bis 1889 sind in Pulkowa mit dem großen 30zölligen Refractor Beobachtungen der Saturnmonde angestellt worden, die auf mehrere merkwürdige Gesetze bezüglich der Bewegung derselben und auch zu einigen Massenbestimmungen geführt haben, worüber Hermann Struve einige vorläufige Mittheilungen veröffentlicht hat.[1])

Die Bahn des innersten Mondes, Mimas, hat die Excentricität 0·016 und ist um 1°16′ gegen die Aequatorebene des Saturn geneigt. Die Knoten haben eine rückläufige Bewegung von 365° jährlich, während der dem Planeten nächste Punkt der Bahn (das Perisaturnium) sich jährlich um 371° rechtläufig bewegt. Aus der Vergleichung der Pulkowaer Beobachtungen

1) Astronom. Nachr. Bd. 123, Nr. 2945, S. 257; Bd. 125, Nr. 2983, S. 97.

mit den in Washington in den Jahren 1882—86 angestellten ergiebt sich eine Beschleunigung der mittleren Bewegung des Mimas, welche einer Verzögerung der mittleren Bewegung des dritten Mondes, Tethys, entspricht.

Ferner ergiebt sich, daß die Conjunctionen von Mimas und Tethys für alle Zeiten um den Punkt oscilliren, welcher in der Mitte liegt zwischen den aufsteigenden Knoten ihrer Bahnebenen auf dem Saturnäquator. Sie können sich von dieser Mitte um ungefähr 45° entfernen und vollführen die Libration in ungefähr 68 Jahren.

Die Conjunctionen von Enceladus und Dione (2. und 4. Mond) fallen für alle Zeiten mit dem Perisaturnium von Enceladus zusammen oder sie oscilliren um diesen Punkt.

Aus diesen Gesetzen hat sich nun eine genäherte Bestimmung der Massen von Mimas, Tethys und Dione ergeben, für welche man zuvor nur ganz unsichere, hypothetische Anhaltpunkte in der Bestimmung der Masse des Titan (6. Mond), verglichen mit Helligkeitsmessungen der Trabanten besaß. Die Masse des Titan ist nämlich vor einigen Jahren von Hill aus der Theorie des Hyperion (7. Mond) und gleichzeitig von Hermann Struve aus den Säcularstörungen von Japetus (8. Mond) in bemerkenswerther Uebereinstimmung gleich 1/4700 der Saturnmasse abgeleitet. Von diesem Werthe ausgehend ergeben die photometrischen Vergleichungen von Pickering unter Annahme gleicher Albedo und Dichtigkeit der Trabanten die nachstehenden hypothetischen Massen der sechs ersten Monde, denen wir die wahren Werthe zur Seite stellen:

	hypoth. Masse	wahre Masse	Verhältniß
Mimas	1/500000	1/11500000	23 : 1
Enceladus . . .	1/260000	—	—
Tethys	1/70000	1/767000	11 : 1
Diona	1/80000	1/528000	7 : 1
Rhea	1/30000	—	—
Titan	1/4700	1/4700	1

In diesen Zahlen spricht sich „eine merkwürdige Zunahme der lichtreflectirenden Kraft (sei es Zunahme der Albedo oder Abnahme der Dichtigkeit) beim Uebergange von den entfernteren zu den näheren Trabanten aus, ein Resultat, welches zu inter-

essanten kosmogonischen Speculationen anregen mag, um so mehr als ein ähnliches Verhältnis auch beim Jupitersystem stattfindet."

Weiter ergiebt sich, „daß bisher auch nicht die geringste Einwirkung der Ringmasse auf die Bewegungen der inneren Trabanten zu spüren ist. Wäre ein solcher Einfluß vorhanden, so würde er sich darin aussprechen, daß die beobachteten Säcularbewegungen der inneren Trabanten, namentlich bei Mimas, größer ausfallen müßten."

„Unwillkürlich drängt sich bei dieser Betrachtung auch die Frage auf: liegt nicht vielleicht in der Thatsache, daß die Ringe bei ihrer großen Helligkeit eine kaum nachweisbare Masse besitzen und der anderen Thatsache, daß die lichtreflectirende Kraft im Saturnsystem von den äußeren nach den inneren Trabanten zu wächst, ein ursächlicher Zusammenhang?"

Kometen.

Im Jahre 1890 sind folgende sieben Kometen sämmtlich teleskopisch, durch ihre Sonnennähe gegangen und beobachtet worden.

Komet 1890 I, am 12. December 1889 von Borrelly in Marseille entdeckt, ist bereits im vorigen Jahrg. dieses Jahrbuchs, S. 57, erwähnt worden. Krüger giebt folgende parabolische Elemente für die Bahn desselben:[1])

T = 1890 Jan. 26·51732 m. Z. Berlin

$$\left.\begin{aligned} \omega &= 199^0\ 54'\ 38{\cdot}2'' \\ \Omega &= 8\ \ 23\ \ 20{\cdot}9 \\ i &= 56\ \ 44\ \ \ 0{\cdot}7 \end{aligned}\right\}\ \text{m. Aequ. } 1890{\cdot}0$$

q = 0·269724.

Komet 1890 II, von Brooks in Geneva, New-York, am 19. März entdeckt, stand Anfangs im Sternbild des Wassermanns, bewegte sich aber rasch nordwärts nach dem Pegasus, erschien im Fernrohr ziemlich hell, mit sternartigem Kern und kurzem, breitem Schweif. Baron v. Engelhardt, der ihn vom 16. bis 19. Mai in Dresden am Fadenmikrometer seines 12zölligen Aequatoriales beobachtete, giebt an, daß er am erstgenannten Tage einen granulirten, scheibenförmigen Kern von

1) Astron. Nachr. Bd. 124, Nr. 2955, S. 47.

5 bis 6 Bogensecunden Durchmesser und einen kurzen fächerförmigen Schweif zeigte.[1]) Am 13. Juli hatte der Kern eine Helligkeit von etwa 9. Größe, der fächerförmige Schweif hatte 5 Bogenminuten Länge; zwei Tage später fand v. Engelhardt den Schweif etwa 15 Minuten lang und 12 Minuten breit mit helleren Streifen.[2]) Am 5. September erblickte er ihn bei sehr schlechter Luft in der Nähe des Horizontes als ein kleines, rundes Object mit Kern.[3]) In großen Fernröhren blieb der Komet noch lange sichtbar, und selbst am 3. April 1891, als er bereits sechsmal schwächer war als bei seiner Entdeckung, konnte er in Wien noch leicht mit einem sechszölligen Refractor beobachtet werden; er war damals 67 Millionen Meilen von der Erde, 80 Millionen Meilen von der Sonne entfernt. Aus Beobachtungen in Cambridge am 21. März, Wien am 18. April und 24. Mai hat Bidschof die nachstehenden Bahnelemente berechnet:[4])

$$\begin{aligned} T &= 1890 \text{ Juni } 1{\cdot}5360 \text{ m. Z. Berlin} \\ \omega &= 68^0\ 54'\ 39{\cdot}9'' \\ \Omega &= 320\ \ 20\ \ 32{\cdot}2 \\ i &= 120\ \ 33\ \ \ 5{\cdot}4 \\ q &= 1{\cdot}90740 \end{aligned} \quad \left.\begin{matrix}\omega\\ \Omega\\ i\end{matrix}\right\} \text{ m. Aequ. } 1890{\cdot}0$$

Komet 1890 III wurde am 18. Juli von Coggia in Marseille im Sternbilde des Luchses entdeckt. Anfangs ziemlich hell, rund, mit einem Kern 10. bis 11. Größe, nahm er gegen Ende des Monats — nach Spitaler vom 27. bis 28. — auffallend an Lichtstärke ab. Bidschof giebt auf Grund der Beobachtungen in Kiel am 21., Rom und Kremsmünster am 23. und Wien am 25. Juli folgende Elemente:

$$\begin{aligned} T &= 1890 \text{ Juli } 8{\cdot}730 \text{ m. Z. Berlin} \\ \omega &= 85^0\ 58{\cdot}5' \\ \Omega &= 14\ \ 25{\cdot}6 \\ i &= 63\ \ 14{\cdot}6 \\ q &= 0{\cdot}76610 \end{aligned} \quad \left.\begin{matrix}\omega\\ \Omega\\ i\end{matrix}\right\} \text{ m. Aequ. } 1890{\cdot}0$$

Komet 1890 IV wurde am 15. November von Zona in Palermo als ein ziemlich helles Object im Sternbilde des

1) Astron. Nachr. Bd. 124, Nr. 2969, S. 285.
2) Dies. Nr. 2984, S. 121.
3) Dies. Nr. 2994, S. 299.
4) Dies. Nr. 2970, S. 301.

Fuhrmannes entdeckt und in der nächsten Nacht auch in Rom und in Wien beobachtet. Er hatte eine ziemlich rasche west-nordwestliche Bewegung und wurde Anfang Decembers sehr schwach, doch war er noch bis gegen Ende des Jahres sichtbar. Für die Bahn hat Ristenpart in Straßburg aus einem 40 tägigem Beobachtungszeitraum folgende parabolische Elemente berechnet:[1])

$$
\begin{aligned}
T &= 1890 \text{ Aug. } 7\cdot1928 \text{ m. Z. Berlin} \\
\left.\begin{aligned}
\omega &= 331^0\ 21'\ 46\cdot5'' \\
☊ &= \ \ 85\ \ 22\ \ 39\cdot8 \\
i &= 154\ \ 19\ \ \ 0\cdot7
\end{aligned}\right\} & \text{ m. Aequ. } 1890\cdot0 \\
q &= 2\cdot048133
\end{aligned}
$$

Bemerkenswerth ist die große Perihelbistanz, welche nur bei wenigen Kometen übertroffen wird (K. 1855 I:q = 2·193, 1747:q = 2·198, 1889 I:q = 2·255, 1885 II:q = 2·461, 1729:q = 4·050).

Komet 1890 V ist der periodische Komet von d'Arrest von 6·69 Jahren Umlaufszeit. Derselbe wurde bekanntlich am 27. Juni 1851 von d'Arrest in Leipzig entdeckt, der auch bald seine Periodicität erkannte. Er ist dann später bei seiner Wiederkehr zur Sonne in den Jahren 1857, 1870 und 1877 beobachtet worden, während dies in den Jahren 1864 und 1883 infolge ungünstiger Lage der Bahn nicht möglich war. Im vergangenen Jahre sollte er der Rechnung zufolge am 17. September zum Perihel zurückkehren und Leveau hatte zum Zwecke der Aufsuchung desselben eine Ephemeride veröffentlicht.[2]) Der Rechnung nach sollte sich die Helligkeit des Kometen vom April bis in den August auf das Sieben- bis Achtfache der im April erreichten steigern; gleichwohl wurde seit April vergeblich nach diesem Himmelskörper gesucht, so von Spitaler in Wien und von Swift in Rochester, und erst am 6. October fand ihn Barnard mit dem großen Refractor der Lick-Sternwarte fast genau an dem durch die Rechnung bestimmten Orte auf. Der Rechnung nach sollte seine Helligkeit damals 0·7 ihres größten Werthes betragen; in Wahrheit aber war der Komet äußerst schwach und hatte die Form eines länglichen

1) Elemente von Agnello findet man in den Astron. Nachr. Bd. 126, Nr. 3009, S. 143.

2) Comptes rendus 1890, Nr. 3 und Astron. Nachr. Bd. 124, Nr. 2959, S. 113.

Nebels. Er wurde dann auch anderwärts beobachtet, so in Straßburg am 9., in Rom am 10., in Wien und München am 11., in Padua am 12. October. Die späte Entdeckung und die geringe Helligkeit des Kometen deuten auf beträchtliche Schwankungen seiner Lichtstärke hin, deren Ursache noch nicht aufgeklärt ist. Uebrigens hat man auch schon bei früheren Erscheinungen die Wahrnehmung gemacht, daß dieser Komet nach dem Durchgang durch das Perihel verhältnißmäßig leichter sichtbar war als vor demselben.

Komet 1890 VI wurde am 23. Juli von Denning auf seiner Privatsternwarte in Bristol als ein sehr schwacher, runder Nebel von etwa einer Bogenminute Durchmesser in der Nähe der Sterne θ und ζ im Kleinen Bären entdeckt. Er blieb als ein schwaches Object bis in die zweite Hälfte des September sichtbar. Für seine Bahn hat Krüger aus Beobachtungen in Nizza 24. Juli, Dresden 19. August und 18. September die nachstehenden Elemente abgeleitet [1]:

$$T = 1890 \text{ Sept. } 24{\cdot}51527 \text{ m. Z. Berlin}$$

$$\left.\begin{array}{rl} \omega = & 163^{0}\ 0'\ 17{\cdot}6'' \\ \Omega = & 100\ \ 7\ \ 8{\cdot}5 \\ i = & 98\ 56\ 30{\cdot}0 \end{array}\right\} \text{m. Aequ. } 1890{\cdot}0$$

$$q = 1{\cdot}26023$$

Komet 1890 VII wurde von Spitaler in Wien am 16. November bei Aufsuchung des in der vorhergehenden Nacht von Zona gefundenen Kometen IV entdeckt. Der neue Komet stand gleichzeitig mit dem Zona'schen im Gesichtsfeld des Fernrohrs, in derselben Declination, nur etwa anderthalb Monddurchmesser weiter westlich. Es war dies der erste Fall dieser Art bei Kometen, während bei den kleinen Planeten schon früher ein solches Zusammentreffen beobachtet worden ist. Der Spitaler'sche Komet war bei seiner Entdeckung sehr schwach und hatte eine nur geringe Bewegung nach Nordwest. Da in Wien seit 16. November andauernd schlechtes Wetter herrschte, so konnte Spitaler erst am 24. November wieder den Versuch machen, ihn zu beobachten. Er fand dabei den früheren Ort leer, nordwestlich davon aber ein kometenartiges Object, dessen genaue Ortsbestimmung indeß die anbrechende Dämmerung verhinderte. Auch

1) Astron. Nachr. Bd. 125, Nr. 2995, S. 317.

auf anderen Sternwarten in Europa und Nordamerika suchte man vergeblich nach dem Kometen. Erst am 4. December gelang **Spitaler** die Wiederauffindung, und aus den Wiener Beobachtungen vom 16. November, 4. und 13. December hat G. **Rosmanith** die folgenden elliptischen Elemente berechnet:[1])

$$T = 1890 \text{ Oct. } 26{\cdot}50833 \text{ m. Z. Berlin}$$

$$\left.\begin{array}{rl} \pi = & 58^0\ 24'\ 28{\cdot}2'' \\ \Omega = & 45\ \ \ 7\ \ 51{\cdot}2 \\ i = & 12\ \ 51\ \ 49{\cdot}0 \end{array}\right\} \text{m. Aeq. } 1890$$

$$e = 0{\cdot}476249$$

$$a = 3{\cdot}44773$$

$$U = 6{\cdot}4 \text{ Jahre}$$

Damit stimmen gut überein die von **Spitaler** selbst berechneten Elemente, welche eine Umlaufszeit von 6·3785 Jahren ergeben. Wir haben es also hier wieder mit einem periodischen Kometen von kurzer Umlaufszeit zu thun. Doch dürfte derselbe nach **Spitaler's** Ansicht[2]) seine gegenwärtige Bahn erst seit 1887 beschreiben, da er in der zweiten Hälfte dieses Jahres im niedersteigenden Knoten dem Jupiter sehr nahe stand und jedenfalls durch diesen Planeten große Störungen erlitten haben muß. Mit dem **Zona'schen** Kometen steht er durchaus in keinem Zusammenhang, und das immerhin merwürdige, gleichzeitige Erscheinen beider Kometen im Gesichtsfelde des Fernrohrs war rein zufällig.

Zur Zeit der Entdeckung dieser beiden Kometen, Anfang December 1890, waren übrigens für Beobachter, denen Fernröhre ersten Ranges zu Gebote standen, nicht weniger als sechs Kometen am Himmel sichtbar, nämlich außer den Kometen von **Zona** und **Spitaler**, dem **d'Arrest'schen** und dem **Brookes'schen** 1890 II auch die Kometen 1889 I, und V.

Der am 2. September 1888 von **Barnard** entdeckte **Komet** 1889 I wurde, wie bereits im vorigen Jahrg. dieses Jahrb. S. 48, erwähnt worden ist, nach seiner Conjunction mit der Sonne am 28. März 1890 von **Spitaler** mit dem 27zölligen Refractor der Wiener Sternwarte wieder aufgefunden. Er stand damals in der Milchstraße, war daher etwas schwierig

1) Astron. Nachr. Bd. 126, Nr. 3009, S. 143.
2) Dies. Bd. 127, Nr. 3010, S. 157.

zu sehen und glich einem kleinen runden Nebel mit etwas hellerer Mitte. Spitaler beobachtete ihn bis in den Juli. Bei der letzten Beobachtung, am 19. Juli, war der Komet noch gut zu sehen, die Coma hatte 1/2 Bogenminute Durchmesser, der Rand war zerzaust und verlor sich unbestimmt nach außen.[1]) Zeitweilige Abwesenheit verursachte den Abbruch der Beobachtungen. Auf der Lick-Sternwarte beobachtete Barnard den Kometen noch am 7. und 11. August mit dem 12zölligen Refractor. Auch am 17. war derselbe in diesem Instrumente noch sichtbar, aber sehr schwach; in dem großen 36zölligen Refractor dagegen erschien er als ein so auffälliges Object, daß man erwarten konnte, ihn auch bei einer Abnahme der Lichtstärke auf 1/10 des damaligen Werthes noch zu sehen. Es wurde damit die Aussicht eröffnet, den Kometen noch ein Jahr vielleicht noch zwei Jahre, bis er die Saturnsferne erreicht hat, beobachten zu können.

Den Kometen 1889 II beobachtete Barnard bis 13. December 1889. Im Sommer 1890 hat er dann mehrfach vergeblich mit dem 12zölligen Refractor nach demselben gesucht, am 23. August aber fand er ihn ohne große Mühe wieder auf als einen sehr kleinen, schwachen Nebel von 5 Bogensecunden Durchmesser. Am nächsten Tage gelang wieder eine Beobachtung, und war damit die Sichtbarkeitsdauer dieses Kometen auf 511 Tage angewachsen, soviel wie die des großen Kometen von 1811 [2]).

Endlich ist auch der periodische Komet von Brooks 1889 V, den Spitaler noch am 17. März 1890 mit dem großen Wiener Refractor beobachtete, nach langen vergeblichen Versuchen am 21. September von Barnard mit dem 36zölligen Refractor der Lick-Sternwarte wieder aufgefunden worden mit Hilfe einer von Berberich im September übersandten Ephemeride. Indessen war er nur mit der äußersten Anstrengung als ein verschwommener Nebel erkennbar. Doch gelang eine mikrometrische Ortsbestimmung, und am 21. December war Barnard wieder so glücklich, eine solche zu erhalten, nachdem inzwischen Kobold in Straßburg am 12. December an dem

---

1) Astron. Nachr. Bd. 125, Nr. 2993, S. 281.
2) Dies. Nr. 2994, S. 295.

in der Ephemeride angezeigten Orte, allerdings bei wenig durchsichtiger Luft, einen schwachen Lichtschimmer wahrgenommen hatte. Der Zeitraum, den die Beobachtungen dieses Kometen umfassen, ist damit auf 532 Tage gebracht[1]). Aus vier Normalörtern von 1889 Juli 9·5, Sept. 23·5, Dec. 13·5 und 1890 Febr. 15·5 hat Bauschinger folgende Elemente abgeleitet:

$$\begin{aligned} T &= 1889 \text{ Sept. } 30{\cdot}28766 \text{ m. Z. Berlin} \\ \omega &= 343^0\ 33'\ 56{\cdot}46'' \\ \Omega &= 17\ \ 58\ \ 51{\cdot}79 \quad \text{m. Aequ. } 1890{\cdot}0 \\ i &= 6\ \ 4\ \ 3{\cdot}92 \\ e &= 0{\cdot}470257 \\ \mu &= 502{\cdot}6573'' \\ U &= 2578{\cdot}3 \text{ Tage.} \end{aligned}$$ [2])

Bezüglich dieses Kometen ist im vorigen Jahrgang dieses Jahrbuchs, S. 56, bereits erwähnt worden, daß derselbe nach Chandler's Berechnung seine gegenwärtige Bahn erst seit dem Jahre 1886 besitzt, und zwar in Folge der Einwirkung des Jupiter, während er vorher in einer ganz außerhalb der Jupitersbahn liegenden Ellipse um die Sonne lief und für uns unsichtbar blieb. Dieses Ergebniß ist später durch Lane Poor in Baltimore bestätigt worden. Dieser Astronom findet, daß der Komet damals dicht an dem vierten Jupitersmonde vorübergegangen ist, so daß dieser Satellit auf einen Theil der Kometenmasse eine stärkere Anziehung ausgeübt haben muß als der Jupiter selbst. Wenn ferner die ältere Bahn dem Kometen erst im Jahre 1779 gleichfalls vom Jupiter gegeben worden und derselbe, wie Chandler vermuthet mit dem Lexell'schen Kometen 1770 I identisch ist, so ist derselbe im Jahre 1767 zwischen dem zweiten und dritten Jupitermonde hindurchgegangen, ohne daß die Bahnen dieser Monde eine merkliche Störung erlitten haben.[3])

Die im Vorstehenden erwähnten Kometen sind beobachtet worden, als sie sich bereits sehr weit von der Sonne und von der Erde entfernt hatten, so daß ihre Beobachtung mit den

---

1) Astron. Nachr. Bd. 126, Nr. 3009, S. 139 u. Nr. 3014, S. 231.

2) Dies. Nr. 3013, S. 213; über Knopf's Elemente vgl. Nr. 3009, S. 139.

3) Astron. Journal No. 231.

älteren Fernröhren unmöglich war: der Komet 1889 I war am 17. August 6·24 mal so weit von der Sonne entfernt als die Erde, er stand also bereits jenseits der Jupitersbahn, deren mittlerer Radius 5·203 Erdbahnhalbmesser beträgt, und der Abstand des Kometen 1889 II von der Sonne betrug am 24. August 5·06 Erdbahnhalbmesser. Wenn es aber möglich war, diese Kometen so weit zu verfolgen, so ist die Hoffnung nicht ausgeschlossen, daß es gelingen wird, die periodischen Kometen mit kurzer Umlaufszeit auch noch in ihrer Sonnenferne zu beobachten; denn dieselben gelangen gar nicht in so weit entlegene Himmelsräume, wie aus folgender Zusammenstellung der Aphel-distanzen ersichtlich ist:

Komet	Aphel-distanz	Komet	Aphel-distanz
Encke's	4·10	Brorsen's	5·66
Tempel's II .	4·66	d'Arrest's	5·72
Tempel's I . .	4·82	Faye's	5·92
Swift's 1880	5·14	Biela's	6·19
Winnecke's . .	5·50		

Wenn es aber möglich ist, einen Kometen auf einem so großen Theile seiner Bahn zu beobachten, so ist auch Aussicht dafür vorhanden, daß man wird entscheiden können, ob wirklich das Newton'sche Gravitationsgesetz zur Erklärung seiner Bewegung ausreichend ist, oder ob man noch zu anderen Kräften seine Zuflucht nehmen muß. Als Argelander den schon erwähnten großen Kometen von 1811 berechnete, gelang es ihm nicht, die zu den verschiedenen Zeiten angestellten Beobachtungen durch die allgemeinen Bewegungsgesetze innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen darzustellen, und er vermuthete als Ursache physische, von der Sonne bedingte Veränderungen in der Masse des Kometen.

Im Februar 1890 sollte auch der Rechnung nach der Brorsen'sche Komet von 5·8 Jahren Umlaufszeit wieder zu seiner Sonnennähe zurückkehren, und Lamp hatte für denselben eine Ephemeride veröffentlicht.[1]) Aber trotz mehrseitiger ausdauernder Nachforschungen ist derselbe nicht aufgefunden worden. Nach Spitaler, der ihn mit dem 27zölligen Wiener

1) Astron. Nachr. Bd. 123, Nr. 2933, S. 75.

Refractor suchte, konnte der Komet, wenn er auch sehr schwach war, nicht in einem Umkreise von 2 bis 3° vom Ephemeridenorte, und wenn er heller gewesen, auch nicht in einem Umkreise von ungefähr 10° gestanden haben.[1]) Berberich hat darauf aufmerksam gemacht,[2]) daß dieser Komet bei seinen früheren Erscheinungen ein dem d'Arrest'schen entgegengesetztes Verhalten gezeigt hat: Er wurde meist schon längere Zeit vor dem Perihel entdeckt, seine Helligkeit wuchs dann rasch und gleichzeitig trat in seiner Mitte eine sternartige Verdichtung auf. Nach der Lage der Bahn hätte man nach dem Durchgange durch das Perihel eine nur langsame Lichtabnahme erwarten sollen; statt dessen aber trat die Lichtabnahme sehr schnell ein, die Verdichtung in der Mitte löste sich auf oder der Komet breitete sich scheinbar auf einen großen Raum aus und war dann, einem großen, verwaschenen Fleck gleichend, äußerst schwierig zu beobachten. Bezüglich ihrer Bahnen unterscheiden sich die beiden Kometen von Brorsen und d'Arrest besonders dadurch, daß die Periheldistanz des ersteren nur klein ($q = 0{\cdot}59$), die des letzteren aber groß ($q = 1{\cdot}32$) ist. Berberich versucht nun die Verschiedenheit des Verhaltens beider dadurch zu erklären, daß beim d'Arrest'schen Kometen die Wirkung der Sonnenstrahlung sich langsamer summirt und erst um die Zeit des Perihels soweit angewachsen ist, daß der Komet sichtbar wird, während beim Brorsen'schen Kometen schon früh eine beträchtliche Helligkeit erzeugt ist, welcher dann die Auflockerung und Zersetzung der Kometenmaterie folgt. Dieser letztere Prozeß wird natürlich um so später eintreten, je größer die Masse des Kometen ist, und kann auch ganz ausbleiben. Wenn aber ein Komet von sehr geringer Masse bei jedem Perihel eine sehr bedeutende Auflockerung erfährt, so ist wohl möglich, daß er schließlich aufhört als Komet zu existiren. Dies ist vielleicht bei dem Brorsen'schen Kometen der Fall, der übrigens erst seit dem Jahr 1842 infolge der Störungen durch den Jupiter seine gegenwärtige Bahn beschreibt, während er früher in größerer Entfernung von der Sonne blieb.

Außerdem sollte auch der Denning'sche Komet 1881 V im Mai 1890 zu seiner Sonnennähe zurückkehren. Die Er=

---

1) Astron. Nachr. Bd. 125, Nr. 2993, S. 285.
2) Naturwissensch. Rundschau, 1890, Nr. 2.

scheinung desselben im Jahr 1881 hat Boh Matthiessen bearbeitet und aus 37 Einzelbeobachtungen, die vom 5. October bis 24. November auf 10 Sternwarten ausgeführt wurden, die folgenden Elemente gewonnen:[1])

$$\begin{aligned} T &= 1881\ \text{Sept. } 13{\cdot}3499\ \text{m. Z. Berlin} \\ \omega &= 312^{0}\ 30'\ 52{\cdot}1'' \\ \Omega &= \ \ 65\ \ 56\ \ 55{\cdot}6 \\ i &= \ \ \ 6\ \ 51\ \ \ 4{\cdot}0 \end{aligned} \Bigg\}\ \text{m. Aequ. } 1881{\cdot}0$$

$$\begin{aligned} e &= 0{\cdot}828376 \\ \zeta &= 0{\cdot}725275 \\ a &= 4{\cdot}22598 \\ U &= 8{\cdot}6874 \pm 0{\cdot}0095\ \text{Jahr.} \end{aligned}$$

Da der Komet im Jahre 1887 dem Jupiter sehr nahe kam, so hat Matthiessen auch die Störung durch diesen Planeten wenigstens angenähert berechnet und Elemente sowie eine Ephemeride für die Erscheinung des Kometen im Jahre 1890 veröffentlicht.[2]) Es ist aber nicht gelungen, den schwachen Kometen, dessen Bahn auch eine für die Beobachtung ungünstige Lage hatte, wieder aufzufinden.

Berberich hat darauf hingewiesen, daß nach Analogie des Biela'schen, Tempel'schen (1861 I) und anderer Kometen auch der Denning'sche möglicherweise längs seiner Bahn feste Theile ausstreut, welche uns als Sternschnuppen sichtbar werden, die demselben einige Monate im Perihel vorangehen und die sich daher zu Anfang December hätten zeigen müssen.[3]) Doch gesteht er selbst, daß die Verhältnisse sehr ungünstig seien und daher die Anzahl der zu erwartenden Meteore nur ganz gering sein werde. Es sind auch, wie es scheint, keine derartigen Wahrnehmungen gemacht worden.

Von neu bearbeiteten Kometen früherer Jahre sei zunächst Komet 1846 VIII erwähnt. Derselbe wurde am 23. September 1846 von de Vico in Rom entdeckt und zuletzt am 25. October desselben Jahres in Hamburg beobachtet. Aus sämmtlichen Beobachtungen, deren Anzahl allerdings nicht mehr

1) Veröffentlichungen der Großherzogl. Sternwarte zu Karlsruhe. 3. Heft. 1889.
2) Astron. Nachr. Bd. 123, Nr. 2942, S. 221.
3) Dies. Bd. 123, Nr. 2936, S. 123.

als 10 beträgt, findet S. Oppenheim als wahrscheinlichste parabolische Elemente die folgenden: [1])

$$\begin{aligned} T &= 1846 \text{ Oct. } 29{\cdot}814431 \text{ m. Z. Berlin} \\ \omega &= 93^0\ 58'\ 15{\cdot}8'' \\ \Omega &= 4\ \ 41\ \ 23{\cdot}8 \\ i &= 49\ \ 41\ \ 59{\cdot}5 \\ q &= 0{\cdot}83067 \end{aligned} \quad \left.\begin{matrix} \omega \\ \Omega \\ i \end{matrix}\right\} \text{ m. Aequ. } 1846{\cdot}0$$

Komet Wells 1882 I. Dieser Komet ist ausgezeichnet durch seine geringe Periheldistanz, und da zahlreiche Beobachtungen desselben vorliegen, nämlich aus der Zeit vor dem Periheldurchgange vom 19. März bis 7. Juni und nachher vom 11. Juni bis 16. August, während welcher Zeit der Komet, von der Sonne aus gesehen, einen Bogen von 320° beschrieb, so schien es von Interesse zu untersuchen, ob der Komet in der Nähe der Sonne eine Störung durch den Einfluß eines widerstehenden Mittels erfahren habe, ähnlich wie dies Encke bei dem nach ihm benannten Kometen wahrscheinlich gefunden hat. Da ein solches widerstehendes Mittel, wenn es wirklich vorhanden ist, wahrscheinlich in der Nähe der Sonne die größte Dichte besitzt, in größerer Entfernung aber unmerklich wird, so ließ sich erwarten, daß solche Störungen auf die Zeit unmittelbar vor und nach dem Durchgange durch die Sonnennähe beschränkt sein würden. Elemente, aus Beobachtungen von dem Perihel abgeleitet, würden also die Bahn des ungestörten, die aus Beobachtungen nach dem Perihel berechneten aber die Bahn des gestörten Kometen darstellen. Freilich ließ sich auch wieder erwarten, daß die Störungen durch das widerstehende Mittel sich als nur unbedeutend herausstellen würden, da der Komet nach Maßgabe des Aussehens und der spectroskopischen Erscheinungen einen verhältnißmäßig dichten Kern besaß. Wurden doch, wie in diesen Jahrb. XIX, S. 63 erwähnt worden, im Spectrum desselben bei der Annäherung an das Perihel die hellen Natriumlinien sichtbar, eine bei keinem früheren Kometen beobachtete Erscheinung.

E. v. Rebeur-Paschwitz hat für diesen Kometen die nachstehenden, auf den Aequator bezogenen wahrscheinlichsten Elemente berechnet:

---

1) Astron. Nachr. Bd. 125, Nr. 2978, S. 31.

$$
\begin{aligned}
T &= 1882 \text{ Juni: } 10{\cdot}566839 \text{ m. Z. Berlin} \\
\omega' &= 196^0\ 51'\ 20{\cdot}43'' \\
☊' &= 210\ \ 29\ \ 10{\cdot}42 \quad \text{m. Aequ. } 1882{\cdot}0 \\
i' &= 52\ \ 57\ \ 37{\cdot}96 \\
e &= 0{\cdot}99999454 \\
q &= 0{\cdot}0607628
\end{aligned}
$$

Besser noch als durch diese Elemente ließen sich die Beobachtungen vor und nach dem Perihel durch besondere Elementensysteme darstellen, deren jedes aber bloß dem einen Theil der Bahn entspricht, dem andern dagegen nicht genügt. Bei der Kleinheit der bei Anwendung der obigen Elemente übrig bleibenden Fehler geht aber v. Rebeur-Paschwitz nicht näher auf ihre eigentliche Ursache ein; er glaubt aber, daß dieselbe jedenfalls nicht in einem den Lauf des Kometen hemmenden Widerstande zu suchen ist, da sich bei einem Rechnungsversuche die Vertheilung der Fehler der Widerstandstheorie nicht günstig erwieß.

Uebrigens kann der Komet in seinem aufsteigenden Knoten der Erdbahn bis auf 0·008225 Erdbahnhalbmesser nahen, aber erst 3 Monate nachdem die Erde die betreffende Stelle passirt hatte.

Komet 1882 II. — In Jahrgang XXV dieses Jahrbuchs, S. 62 u. f. haben wir der früheren Untersuchungen gedacht, welche H. Kreutz über den großen Septemberkometen des Jahres 1882 durchgeführt hat. Der Kern dieses merkwürdigen Kometen, welcher sich am 17. September der Oberfläche der Sonne bis auf 456000 km näherte, zerfiel bekanntlich im October in vier einzelne Kerne (1, 2, 3 und 4 in der Reihenfolge ihres Abstandes von der Sonne), welche sich in den nächsten Monaten immer weiter von einander entfernten. Während nämlich die Abstände der einzelnen Kerne am 10. October ungefähr gleich groß, je 15000 km waren, betrugen sie am 28. Februar 1883 zwischen 1 und 2 300000, zwischen 2 und 3 178000, zwischen 3 und 4 119000 km. Im Ganzen zeigte der Kernpunkt 2 eine überwiegende Helligkeit, und es hat deshalb Kreutz in seiner früheren Arbeit diesen Kernpunkt als den Schwerpunkt des Kometen betrachtet und für ihn eine elliptische Bahn mit 772 Jahren Umlaufszeit berechnet. Vor der Theilung des Kernes lag aller Wahrscheinlichkeit nach der Schwerpunkt im Kern, dagegen blieb es völlig ungewiß, wohin derselbe später fiel. Er konnte so gut wie mit

dem Kernpunkte 2 auch mit 1, 3 oder 4, ja selbst mit irgend einem Punkte zwischen 1 und 4 zusammenfallen.

Diese verschiedenen Möglichkeiten hat nun Kreutz in einer neuen Abhandlung an der Hand der Beobachtungen geprüft.[1] Dabei hat sich ergeben, daß nur der Punkt 1 eine Bahn beschreibt, die von derjenigen des ursprünglichen Kernes merklich abweicht, während die Bahnen aller Punkte von 2 bis 4 mit gleicher Genauigkeit sich der Bewegung des einfachen Kernes im September 1882 anschließen. Unter sich sind allerdings die Bahnen der vier Theilkerne ziemlich verschieden, und diese Verschiedenheit äußert sich besonders in den Umlaufszeiten, welche 670, 770, 880 und 960 Jahre betragen.

Für den ursprünglichen Kern kann eine Umlaufszeit von 670 Jahren nicht in Frage kommen, und auch eine solche von 770 Jahren ist, wie Kreutz zeigt, weniger wahrscheinlich als eine größere, etwa die des dritten Kernes von 880 Jahren. Als obere Grenze für die Umlaufszeit sind, wie sich aus gewissen Eigenthümlichkeiten der Bahnen der Theilkerne ergiebt, 1000 Jahre anzunehmen. Der Komet ist also das vorige Mal zwischen den Jahren 880 und 1110 unserer Zeitrechnung erschienen. Die nächste Wiederkunft findet natürlich für jeden Theilkern zu einer andern Zeit statt, und wir haben statt des Septemberkometen 1882 II vier Kometen zu erwarten um die Jahre 2250, 2650, 2760 und 2840.

Eine ähnliche Katastrophe, wie diejenige, welche diesen vier Kometen selbstständiges Dasein gab, mag wohl auch früher einmal die Entstehung der Kometen 1843 I, 1880 I und 1887 I veranlaßt haben, deren Bahnen derjenigen des Septemberkometen von 1882 sehr ähnlich sind.

Kreutz erörtert dann noch weiter die Frage nach der Ursache der Theilung und findet, daß dazu die Annahme einer Kraft genügt, welche zur Zeit der Sonnennähe, vom Mittelpunkte des ursprünglichen Kernes aus wirkend, die Geschwindigkeiten der einzelnen Theile etwas ändert. Zur Ablösung der äußersten Kerne 1 und 4 würde schon eine Aenderung von 2·6 m genügen bei einer Bahngeschwindigkeit von 478 km. Hier-

1) H. Kreutz, Untersuchungen über das Kometensystem 1843 I, 1880 I und 1882 II. II. Theil. Der große Septemberkomet 1882 II (Fortsetzung). (Publication der Sternwarte in Kiel, 1891).

zu würde aber schon die rasche Ausdehnung des Kernes infolge der Erwärmung in unmittelbarer Nähe der Sonne genügen, ohne daß es der Annahme anderer Kräfte bedarf. Insbesondere ist von einem Widerstande gegen die Bewegung, der sich in der Nähe der Sonne jedenfalls hätte geltend machen müssen, wenn ein widerstehendes Mittel vorhanden wäre, Nichts zu bemerken gewesen. Wäre ein solcher vorhanden gewesen, so müßte sich im Widerspruch mit den Septemberbeobachtungen von 1882 für die Umlaufszeit ein viel größerer Werth als 1000 Jahre ergeben.

Komet 1887 IV. Für diesen am 12. Mai 1887 von Barnard entdeckten teleskopischen Kometen, der zuletzt am 10. August in Bordeaux beobachtet wurde, hat A. Abetti elliptische Elemente berechnet: 1)

T = 1887 Juni 16·700812 m. Z. Berlin

$\omega = 15^{0}\ 8'\ 3{\cdot}3''$
☊ $= 245\ 21\ 21{\cdot}7$ } m. Aequ. 1887·0
$i = 17\ 33\ 25{\cdot}7$

$e = 0{\cdot}996599$
$q = 1{\cdot}39395$
$a = 409{\cdot}865$
$U = 8297{\cdot}8$ Jahre.

Ueber die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens hyperbolischer Kometenbahnen hat sich Laplace verbreitet in einem Aufsatze „Sur les Comètes“ in den Zusätzen zur „Connaissance des Temps“ für 1816. Unter der Voraussetzung, daß nur solche Kometen beobachtet werden, deren Perihelдistanz unter einer gewissen Grenze, z. B. 2, liegt, findet er die Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen stark hyperbolisch gekrümmter Bahnen äußerst gering, wenn noch die Annahme gemacht wird, daß die in die Attractionssphäre der Sonne eintretenden Kometen alle möglichen Geschwindigkeiten in allen möglichen Richtungen haben können. Dieses Ergebniß ist lange Zeit als feststehend betrachtet worden, umsomehr als es der Thatsache entspricht, daß bisher nur äußerst wenige Kometenbahnen von ausgesprochen hyperbolischem Charakter gefunden worden sind. Indessen hat Schiaparelli in seinem „Entwurf einer astro-

1) Astron. Nachr. Bd. 126, Nr. 3012—13.

nomischen Theorie der Sternschnuppen" nachgewiesen, daß dasselbe nur Folge eines Entwickelungsfehlers ist, und er ist dadurch zur Aufstellung seiner bekannten Ansichten über die Kometen veranlaßt worden. H. Seeliger hat jedoch bemerkt,[1]) daß die Sachlage doch vielleicht etwas anders angesehen werden kann, ja vielleicht sogar anders angesehen werden muß. Die Annahmen, welche der Laplace'schen Wahrscheinlichkeitsbetrachtung zu Grunde liegen, sind nämlich im Wesentlichen folgende: In der großen Entfernung r von der Sonne, wo deren Einfluß sich geltend zu machen anfängt, befinde sich ein Komet. Da von vorn herein über seine Geschwindigkeit nichts bekannt ist, so wird angenommen, daß diese mit gleicher Wahrscheinlichkeit alle Richtungen von Null bis Unendlich haben kann. Letztere Annahme ist allerdings nur zulässig, wenn von der translatorischen Bewegung des Sonnensystems abgesehen wird. Da aber diese wahrscheinlich nur gering ist, so wird durch sie bei großen Anfangsgeschwindigkeiten der Kometen wenig an der Sachlage geändert, und Seeliger hat deshalb von ihr abgesehen, ohne gerade die Merkbarkeit ihres Einflusses leugnen zu wollen. Wird dann noch der von Schiaparelli entdeckte Rechenfehler Laplace's verbessert, so ergiebt sich eine unendlich kleine Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen von Bahnen, die nur wenig von der Parabel abweichen. Seeliger glaubt aber, daß kein Grund für die Annahme gleicher Wahrscheinlichkeit des Vorkommens aller Geschwindigkeiten von Null bis Unendlich vorliegt; vielmehr dürfte es seiner Meinung nach wahrscheinlich sein, daß die Geschwindigkeiten eine gewisse obere Grenze nicht übersteigen. Wird aber eine solche obere Grenze angenommen, so findet man unter nicht unwahrscheinlichen Annahmen, daß das Vorkommen stark hyperbolisch gekrümmter Bahnen sehr wenig wahrscheinlich ist. Als solche Geschwindigkeitsgrenze nimmt nun Seeliger der Reihe nach die Werthe $v = 1, 10, 100$ an, wobei er als Einheit die Geschwindigkeit der Erde in ihrer Bahn betrachtet; und indem er die schon von Laplace benutzten Werthe $D = 2$ für die obere Grenze der Perihelдistanz und $r = 100\,000$ beibehält, findet er die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens nur elliptisch und parabolisch gekrümmter Kometenbahnen der Reihe nach gleich

1) Astron. Nachr. Bd. 124, Nr. 2968, S. 257.

$1 - \frac{1}{703}$, $1 - \frac{1}{673}$, $1 - \frac{1}{459}$.

Dem letzten Beispiele zufolge darf unter ungefähr 500 berechneten Kometenbahnen nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit nur eine Bahn erwartet werden, welche von einer Ellipse oder Parabel wesentlich abweicht. Die hierbei gemachte Annahme, daß kosmische Geschwindigkeiten von Null bis etwa 400 geographischen Meilen in der Secunde (v = 100) gleich häufig sind, ist insofern sehr hoch gegriffen, als so große relative Geschwindigkeiten bis jetzt auch noch nicht annähernd beobachtet worden sind. Die größte Geschwindigkeit unter den Fixsternen hat vielleicht der Stern 7. Größe Nr. 1830 Groombridge. Nimmt man seine Parallaxe zu 0·1 Bogensecunden und seine jährliche Gesammtbewegung zu 10 Sec. an, so ergiebt sich die Geschwindigkeit v = 16. Ein Komet, welcher sich in einer Parabel bewegt, hat seine größte Geschwindigkeit, wenn er die Sonne berührt, nämlich v = 21. „Diese Zahlen beweisen natürlich gar nichts, sie dürften aber die Berechtigung enthalten, vorerst größere Geschwindigkeiten, als oben angenommen, nur als Ausnahmefälle zu betrachten."

Die Entstehung der Kometenschweife wird gegenwärtig nach dem Vorgange von Bessel meist auf eine von der Sonne ausgehende abstoßende Kraft zurückgeführt, die man entweder mit Zöllner als von elektrischer Natur oder als durch die Sonnenstrahlung hervorgerufen annimmt. Neuerdings hat nun H. J. Kiaer diese beiden Hypothesen einer genaueren Prüfung unterworfen [1]) und für jede derselben die nach den vorhandenen Erfahrungen zulässigen quantitativen Annahmen mit den Erscheinungen verglichen, und er ist dabei zu Resultaten gekommen, welche zwar nicht direct das Nichtvorhandensein solcher abstoßender Kräfte nachweisen, die aber doch der herrschenden Ansicht wenig günstig sind, so daß es der Mühe werth geschienen hat zu untersuchen, ob sich nicht die Bildung der Kometenschweife ohne Zuhilfenahme abstoßender Kräfte erklären läßt. Er findet nun, daß eine große Anfangsgeschwindigkeit in einer von der Sonne abgewendeten Richtung im Stande

1) „Etudes sur les causes des phénomènes cométaires." Christiania 1890; auszugsweise in den Astron. Nachr. Band 126, Nr. 3018, S. 281.

sei, eine ähnliche Wirkung wie eine Repulsivkraft hervorzubringen, und daß durch eine solche Geschwindigkeit die Gestalt der Kometenschweife sich erklären lasse. Diese Anfangsgeschwindigkeit denkt er sich aber auf folgende Art entstanden: Mit Schiaparelli betrachtet er die Kometen als Schwärme von Meteoren. Wenn ein solcher Schwarm sich in großer Entfernung von einer bedeutenden anziehenden Masse befindet, so wird die Bewegung der einzelnen Meteore durch die gegenseitige Anziehung derselben wahrscheinlich eine gewisse Regelmäßigkeit annehmen, und Zusammenstöße zwischen den Meteoren werden nicht häufig sein. Nähert sich aber der Schwarm einer großen anziehenden Masse, etwa der Sonne, so werden die Bahnen im Innern des Schwarmes gestört, und je länger die störende Kraft wirkt, desto stärkere Veränderungen erleiden die Bahnen. Es werden infolge davon mehr oder minder zahlreiche Zusammenstöße zwischen benachbarten Meteoren stattfinden und infolge der durch diese Zusammenstöße verursachten Temperaturerhöhung werden sich Gase entwickeln. Nach G. H. Darwin und Lockyer ebenso wie nach den eigenen Untersuchungen Kiaer's können diese Gase eine sehr hohe Temperatur erlangen. Andererseits ist es unbestreitbar, daß im Innern der Kometen solche Zusammenstöße vorkommen. So hat man beim Kometen Sawerthal 1881 I eine reichliche Gasentwickelung beobachtet, als derselbe schon weit von der Sonne entfernt war, verbunden mit einer Zunahme der Lichtintensität, die man nicht dem reflectirten Sonnenlicht zuschreiben konnte. Auch treten den Spectraluntersuchungen von Lockyer, Wolf, Thollon, Huggins, Tacchini u. A. zufolge in der Kometen-Atmosphäre glühende Gase auf, die nicht durch die Sonnenwärme entwickelt sein können. Diese Gasentwickelungen werden mehr oder minder discontinuirlich sein, aber um so häufiger je größer die Anzahl der Zusammenstöße d. h. je stärker die störende Kraft der Sonne und je länger die Dauer ihrer Wirksamkeit ist. Außerdem aber werden auch durch die Sonnenwärme Gase oder Dämpfe entwickelt, aber im Allgemeinen von nicht so hoher Temperatur. Diese Ursache wirkt nun beständig während der Komet durch das Sonnensystem geht, und zwar wird die Gasentwickelung ausschließlich oder doch vorzugsweise auf der der Sonne zugewandten Seite hervorgerufen. Wahrscheinlich

ist die Sonnenwärme die erste Ursache der Verdampfung der Kometenmaterie und erst später beginnt die durch Zusammenstöße hervorgerufene Gasentwickelung. Inzwischen haben sich schon die durch die Sonnenwärme bei einer niederen Temperatur entwickelten, verhältnißmäßig dichten Dämpfe auf der der Sonne zugekehrten Seite angesammelt und bilden dort eine Art Damm, welcher die durch die Zusammenstöße bei hoher Temperatur entwickelten, mit großer Molekulargeschwindigkeit begabten Gase verhindert, sich nach dieser Seite hin auszubreiten. Dieselben sind daher genöthigt, sich mit großer Geschwindigkeit nach der entgegengesetzten Richtung zu bewegen. Damit aber ist die für die Schweifbildung ausreichende Anfangsgeschwindigkeit gegeben. Wahrscheinlich ist die fast dunkle Hülle des Kometenkopfes, welche von Herschel, Winnecke, Schmidt u. A. beobachtet wurde, jene zuerst entwickelte Gasmasse gewesen. Das gleichzeitige Auftreten verschiedener Schweife läßt sich durch verschiedene Molekulargeschwindigkeit der entwickelten Gase erklären, da die Form der Schweife wesentlich abhängt von der Größe der Emissionsgeschwindigkeit.

Fixsterne.

Sternkataloge und Karten. — Nachdem im Jahre 1863 in Heidelberg die „Astronomische Gesellschaft“ gegründet worden war, deren Hauptzweck in der Förderung solcher Arbeiten besteht, die ein gemeinsames Zusammenwirken Vieler erfordern, wurde auf der nächsten Versammlung derselben, die 1865 in Leipzig stattfand, der Vorschlag gemacht, sämmtliche Sterne bis herab zur neunten Größe, von denen in der „Bonner Durchmusterung“ genäherte Positionen angegeben sind, an Meridianinstrumenten genau zu beobachten, zu dem Zwecke einen Organisationsplan zu entwerfen und alle leistungsfähigen Sternwarten zur Betheiligung an diesem Unternehmen einzuladen. Erhoben sich auch anfangs gegen ein so großartiges Unternehmen manche Bedenken, so schwanden diese doch bald und unter den auf der nächsten Versammlung 1867 in Bonn anwesenden Astronomen gab sich die lebhafteste Theilnahme für diese Arbeit kund, auch erklärten sich die Sternwarten Berlin, Bonn, Helsingfors, Leipzig und Mannheim bereit zur Beobachtung

einzelner Zonen des Himmels. Der Vorstand der Gesellschaft entwarf nun ein ins Einzelne gehendes Beobachtungsprogramm, welches auf der Wiener Versammlung 1869 angenommen wurde. Von Anfang an waren sogenannte Zonenbeobachtungen geplant. Bei derartigen Beobachtungen wird ein im Meridian aufgestelltes Instrument auf eine bestimmte, im Laufe eines Beobachtungsabends nur wenig veränderliche Declination eingestellt, und es wird nun von allen durch das Gesichtsfeld des Fernrohrs gehenden Sternen die Zeit des Durchgangs (behufs Bestimmung der Rectascension) und die Declination aufgezeichnet. Wenn nun auch die im Laufe mehrerer Stunden beobachteten Sterne wesentlich verschiedene Rectascension haben, so ist doch ihre Verschiedenheit in Declination eine sehr geringe und in Folge davon lassen sich die an den Beobachtungen anzubringenden Correctionen auf eine bequeme Form bringen und für jede einzelne Beobachtung leicht finden. Indem man an späteren Beobachtungsabenden zu einer benachbarten Declination übergeht, kann man die ganze Beobachtungszone beliebig in Richtung der Declination verbreitern. Es ist also dieses Verfahren zur raschen Bestimmung der Positionen einer großen Anzahl von Fixsternen besonders geeignet und man hat es schon seit langer Zeit zu diesem Zwecke verwendet, so bereits im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts auf Lalande's Anregung auf der Sternwarte der Pariser Kriegsschule, welche Beobachtungen die Grundlage für die „Histoire céleste française“ (1801) bilden, die gegen 50000 Sterne aufzählt.

Bei dem Unternehmen der Astronomischen Gesellschaft wurden nun die einzelnen Zonen folgendermaßen auf die verschiedenen Sternwarten vertheilt:

von	+ 80°	bis	+ 75°	Kasan	von	+ 35°	bis	+ 30°	Leipzig
"	+ 75	"	+ 70	Dorpat	"	+ 30	"	+ 25	Cambridge, Engl.
"	+ 70	"	+ 65	Christiania	"	+ 25	"	+ 15	Berlin
"	+ 65	"	+ 55	Helsingfors	"	+ 15	"	+ 10	Leipzig
"	+ 55	"	+ 50	Cambridge, V. St.	"	+ 10	"	+ 4	Mannheim
"	+ 50	"	+ 40	Bonn	"	+ 4	"	+ 1	Neuchâtel
"	+ 40	"	+ 35	Chicago	"	+ 1	"	− 2	Palermo.

Die Uebernahme der Zone + 55° bis + 50° durch die Sternwarte in Cambridge in Nordamerika erfolgte erst später. Auch traten im Laufe der Zeit noch mancherlei Aenderungen in der Vertheilung der Zonen ein. Beispielsweise konnte die

Sternwarte Chicago nachdem sie 5 Jahre hindurch beobachet hatte nach dem Brande der Stadt im Jahre 1873 wegen Beschränktheit der Mittel ihre Arbeit nicht fortsetzen, und die Zone + 40 bis + 35 wurde deshalb 1878 der Sternwarte Lund übertragen. Ferner traten die Sternwarten von Mannheim, Palermo und Neuchâtel zurück und ihre Zonen wurden an Leipzig, Nicolajew und die Dudley-Sternwarte in Albany übertragen, während Leiden die Zone + 35° bis + 30° übernahm. Endlich wurden die Helsingforser Beobachtungen von 1877 an mit dem Helsingforser Instrument in Gotha fortgesetzt.

Um den Positionsbestimmungen einen möglichst hohen Grad von Genauigkeit zu geben, müssen die zu beobachtenden Sterne an andere angeschlossen werden, deren Positionen sehr genau bekannt sind und die den Messungen als Grundlage dienen. Es wurden daher 539 solcher über die ganze nördliche Himmelshalbkugel vertheilter Anhaltsterne oder Fundamentalsterne ausgewählt; die sorgfältige Beobachtung derselben übernahm die Sternwarte Pulkowa, die Herstellung des Fundamental-Katalogs dieser Sterne Auwers, die Berechnung der Sternephemeriden und ihre Veröffentlichung die Sternwarte Berlin.

Schon im Jahre 1873 war die Arbeit so weit vorgeschritten, daß man zur Festsetzung der Art und Weise der Veröffentlichung der Resultate schritt. Die Astronomische Gesellschaft beschloß, die definitiven Kataloge auf ihre Kosten drucken zu lassen, wogegen die Drucklegung der Zonenbeobachtungen selbst den einzelnen Sternwarten überlassen bleiben sollte.

Auf der Stockholmer Versammlung der Gesellschaft im Jahre 1877 wurde beschlossen, die Beobachtungen auch auf einen Theil der südlichen Halbkugel auszudehnen, und es übernahmen die Zonen

von 2° bis 6° südl. Decl. Straßburg
„ 6 „ 10 „ „ Wien (Kuffner's Sternw.)
„ 10 „ 14 „ „ Cambridge (Ver. St.)
„ 14 „ 18 „ „ Washington
„ 18 „ 23 „ „ Algier

Als Grundlage für diese Zonenbeobachtungen sollten 83 weitere Fundamentalsterne dienen.

Den „Fundamental-Katalog für die Zonenbeobachtungen am nördlichen Himmel" hat Auwers im Jahre 1879 ver-

öffentlicht (Publication XIV der Astron. Gesellsch.). Derselbe gründet sich in der Hauptsache auf die zahlreichen Beobachtungen, welche zu diesem Zwecke in Pulkowa angestellt und mit anderen Beobachtungsreihen verglichen worden sind. Der entsprechende Katalog für die Fundamentalsterne auf dem südlichen Himmel erschien 1883 (Auwers, „Mittlere Oerter von 83 südlichen Sternen für 1875·0 nebst Untersuchungen über die Relationen zwischen einigen neueren Sternkatalogen.“ Publication XVII der Astron. Gesellsch.). Die Oerter dieser südlichen Sterne hat Auwers aus verschiedenen Beobachtungen abgeleitet; dieselben sollen aber aus neuen Beobachtungsreihen, welche von den Sternwarten Leiden, Straßburg, Capstadt, Madison, Annapolis und Karlsruhe ausgeführt werden, mit noch größerer Genauigkeit bestimmt werden. Aus den Beobachtungen der vier letztgenannten Sternwarten und einigen anderen Quellen hat auch schon Auwers einen bereits sehr angenäherten vorläufigen Katalog von 303 Anschlußsternen abgeleitet und in No. 2890/91 der Astronomischen Nachrichten (Bd. 121) veröffentlicht.

Zur Ermittelung der Eigenbewegung der Sterne hat Auwers ferner alle in den Jahren 1750 bis 1762 von Bradley an dem Mauerquadranten zu Greenwich ausgeführten Beobachtungen von Fixsternen neu reducirt, während Bessel bei Bearbeitung dieser Beobachtungen nur die fünf ersten Beobachtungen eines jeden Sternes in Betracht gezogen hatte.[1])

Was nun den Fortgang des Zonenunternehmens auf der nördlichen Halbkugel anlangt, so konnte schon auf der Brüsseler Versammlung im September 1889 Backhuyzen berichten, daß die Mehrzahl der betheiligten Sternwarten die Beobachtungen bereits abgeschlossen habe und daß nur bei einigen Zonen noch Revisionsbeobachtungen nöthig seien. Im Laufe des folgenden Jahres, 1890, sind dann die Kataloge von drei Zonen veröffentlicht worden: zuerst diejenigen von Albany und Helsingfors-Gotha, dann der von Christiania.

Der Katalog von Albany, der nur eine schmale Zone umfaßt, giebt die Positionen von 8243 Sternen, in der 10°

1) Auwers, Neue Reduction der Bradley'schen Beobachtungen aus den Jahren 1750 bis 1762. Petersburg 1882 u. 1888.



breiten Helsingfors-Gothaer Zone sind 14680 Sterne verzeichnet, und in der von Christiania 3949.[1])

Alle Sterne sind mehrfach beobachtet worden und überall ist die jährliche Ortsveränderung mit solcher Genauigkeit verzeichnet, daß man aus den für 1875 geltenden Positionen die Oerter für andere, bis 100 Jahr entfernte Zeitpunkte finden kann. Bei diesen Beobachtungen sind manche neue Eigenbewegungen entdeckt worden, insbesondere hat sich bei dem Stern 9·1. Größe im Großen Bären Nr. 1745 der Christiania-Zone (Nr. 11677 von Oeltzen's Katalog) eine jährliche Eigenbewegung von — 7·5 Bogensecunden in Rectascension und + 0·2 Sec. in Declination ergeben, die Vermuthung Geelmuyden's, daß derselbe uns sehr nahe stehe, hat sich aber nicht bestätigt.

Auch der Fortgang des südlichen Zonenunternehmens der Astronomischen Gesellschaft wird als ein erfreulicher bezeichnet; doch ist dasselbe noch weit entfernt von der Vollendung.

Um die Kenntniß des südlichen gestirnten Himmels hat sich Gould in Cordoba die größten Verdienste erworben. Unter seiner Leitung sind in Zeit von acht Jahren die Oerter von 105000 Sternen in 754 Zonen bestimmt und außerdem noch 145000 Beobachtungen für den Generalkatalog ausgeführt worden.[2])

Für die in der Nähe des Poles, innerhalb des Parallelkreises von 80° Declination stehenden Sterne, die nur eine langsame tägliche Bewegung haben, sind Zonenbeobachtungen nicht geeignet; diese Sterne müssen einzeln in oberer und unterer Culmination bestimmt werden. Neubestimmungen der Oerter der Nordpolarsterne werden in Kiel und Königsberg, solche der Südpolarsterne auf der Cap-Sternwarte ausgeführt.

Einen anderen Zweck als die Zonenbeobachtungen haben

---

1) Katalog der Astronomischen Gesellschaft. I. Abtheilung: Katalog der Sterne bis zur 9. Größe zwischen 80° nördl. und 2° südl. Declination für das Aequinoctium 1875.
III. Stück. Zone + 65° bis + 70°. Beobachtet zu Christiania. 1890
IV. Stück. Zone + 55° bis + 65°. Beobachtet zu Helsingfors-Gotha. 1890.
XIV. Stück. Zone + 1° bis + 5°. Beobachtet zu Albany. 1890.

2) Resultados del Observatorio National Argentino. Vol. VII. VIII. Catalogo de las Zonas. Cordoba 1884. Vol. XIV. Catalogo general. Cordoba 1886.

die sogenannten Durchmusterungen. Bei ihnen handelt es sich nicht um eine genaue Ortsangabe für die einzelnen Sterne, sondern eine ungefähre Angabe desselben genügt, dagegen ist eine möglichst genaue Angabe der Helligkeit erforderlich. Die bekannteste derartige Arbeit ist das in den Jahren 1859 bis 1862 erschienene, unter dem Namen der „Bonner Durchmusterung" bekannte Sternverzeichniß (Band III bis V der Bonner Beobachtungen), welches 324198 Sterne bis herab zur Größenclasse 9·5 vom Nordpol bis 2° südlicher Breite enthält. Dasselbe ist mit dem „Atlas des nördlichen gestirnten Himmels für 1855·0, entworfen auf der Sternwarte zu Bonn" (37 Blatt, 1857—63) das Ergebniß von ungefähr 850000 Einzelbeobachtungen in 1841 Zonen, welche Argelander mit Schönfeld und Krüger in Bonn in der Zeit von Februar 1852 bis März 1859 in 625 Nächten mit einem Kometensucher von 34 Linien Oeffnung ausgeführt hat.

Eine Fortsetzung dieser Arbeit bildet Schönfelds „Südliche Durchmusterung", von 2° bis 23° südlicher Declination reichend, welche ungefähr 138000 Sterne bis herab zur 10. Größe enthält. Schönfeld giebt auch die Farben der nicht weißen Sterne an.

An diese seit ein Paar Jahren vollendete Arbeit schließt sich die von Gould's Nachfolger in Cordoba, Thome, im Verein mit seiner Gattin und einigen Gehilfen begonnene Durchmusterung des Südhimmels von 22° bis 42° Declination. Thome nimmt alle Sterne bis zur Größenclasse 10·5 auf und schätzt nicht blos die halben, sondern auch die Viertelgrößenclassen. Die Vergleichung der Zone von 22° bis 23° Declination, welche die Thome'sche Durchmusterung mit der Schönfeld'schen gemein hat, zeigt, daß erstere ungefähr 2½ mal soviel Sterne aufnimmt als die letztere. Die Thome'sche Durchmusterung wird uns also nach ihrer Vollendung ein viel vollständigeres Bild von dem Sternreichthum der südlichen Halbkugel geben, als die Bonner Durchmusterung dies bezüglich des nördlichen Himmels vermag.

Im XXIII. Jahrgange dieses Jahrbuches (S. 73 u. f.) ist bereits berichtet worden, daß im Frühjahr 1887 in Paris ein internationaler astronomischer Congreß versammelt gewesen, um Maßregeln zur Herstellung einer photographischen Karte des

Himmels zu berathen, die alle Sterne bis herab zur 14. Größe enthalten soll, sowie zur Katalogisirung aller Sterne bis einschließlich 11. Größe auf Grund der sorgfältigen Ausmessung eigens für diesen Zweck durch kürzere Belichtung erhaltener photographischer Aufnahmen. Auf diese Weise hofft man einen Präcisions-Katalog von 3 Millionen Sternen zu erhalten, während die Anzahl der Sterne, welche die Karte enthalten wird, auf mehr als 20 Millionen geschätzt wird. Bevor der erwähnte Congreß auseinander ging, ernannte er noch ein Executions-Comité, bestehend aus den Directoren derjenigen Sternwarten, die schon damals ihre Teilnahme an dem Kartenwerke zugesagt hatten, sowie einigen anderen durch ihre Sachkenntniß ausgezeichneten Astronomen. Dem Bureau dieses Comités das in Paris seinen Sitz hat, wurde zugewiesen: die Inangriffnahme aller eine baldige Ausführung zulassenden Beschlüsse des Congresses, die Sammlung und Weiterbeförderung aller Nachrichten über die zahlreichen Detailfragen, welche die Conferenz von 1887 nicht endgültig regeln konnte; Anregung zu Studien über derartige Fragen und Veröffentlichung der Resultate. Durch Unterstützung der Pariser Akademie wurde es möglich, eine in einzelnen Heften erscheinende Zeitschrift [1]) zu veröffentlichen, welche die Verbindung zwischen den über die ganze Erde zerstreuten Comitémitgliedern herstellt und ihnen alle das Unternehmen betreffende Mittheilungen übermittelt. Zur Beschlußfassung über die Einzelheiten des Verfahrens wurde vom 16. bis 22. September 1889 auf der Pariser Sternwarte eine Versammlung des Comités abgehalten, auf welchen unter anderen auch die Vertheilung der einzelnen Himmelszonen unter die verschiedenen Sternwarten geregelt ward. [2])

Bezüglich der gleichmäßigen Construction der Refractoren, welche zur Herstellung der photographischen Himmelskarte benutzt werden sollen, war schon früher Entschließung gefaßt worden. Auf dem astrophysikalischen Observatorium bei Potsdam ist ein derartiger Refractor in einer westlich vom Hauptgebäude

1) Bulletin du Comité International Permanent pour l'exécution photographique de la carte du ciel. Paris, Gauthier-Villars et Fils.

2) Comptes rendus T. CIX, p. 513.

auf einer kleinen Erhöhung errichteten Kuppel aufgestellt. [1]) Die Einrichtung dieses Instrumentes, das sich auch zur Aufnahme von Sternhaufen, Nebelflecken und Kometen vorzüglich eignet, ist wesentlich verschieden von derjenigen der gewöhnlichen Refractoren. Es ist ein Doppelrefractor: Das Fernrohr enthält zwei Objective, eines von 13 Zoll Oeffnung, für die chemischen Strahlen geschliffen, zur photographischen Aufnahme, das andere von 9 Zoll Oeffnung zur Führung des Instruments. Kein Uhrwerk und keine Aufstellung kann nämlich mit solcher Exactheit fungiren, daß während der oft stundenlangen Exposition jeder Stern unverändert seinen Platz auf der photographischen Platte beibehielte, wie dies doch erforderlich ist, um runde Bilder der Sterne zu erhalten. Es muß hier der Beobachter ergänzend hinzutreten, dessen Aufgabe es ist, mit Hilfe der Feinbewegung des Instrumentes einen der Sterne stets auf demselben Punkte zu halten, d. h. die Fehler des Uhrwerkes auszugleichen, sowie den Einfluß veränderter Stellung durch Refraction aufzuheben. Dies geschieht mittels des Leitfernrohres, welches, mit dem photographischen fest verbunden, für dessen exakte Stellung garantirt. Von der Lichtstärke eines solchen photographischen Refractors kann man sich am besten eine Vorstellung machen, wenn man bedenkt, daß der hundertste Theil einer Secunde genügt, von einem Stern der ersten Größe, z. B. von Wega, ein Bild zu erhalten; die Sterne 13. Größe erscheinen erst bei einer Expositionsdauer von 20 Minuten. Im Bezug auf die Montirung weicht der photographische Refractor noch in einem anderen Punkte von den sonst gebräuchlichen ab. Die Stundenachse befindet sich nämlich nicht auf einer geraden senkrechten Säule, sondern auf einer schrägen, knieförmig gebrochenen. Hierdurch ist eine besonders bequeme Beobachtung im Zenith ermöglicht, und ferner ist jeder Punkt des Himmels in beiden Lagen des Fernrohrs zu erreichen, sodaß ein Umlegen nach dem Durchgang durch den Meridian nicht erforderlich ist. Diese abweichende Montirung des photographischen Refractors ist auf besondern Wunsch des Prof. Vogel zum ersten Male auf dem astrophysikalischen Observatorium ausgeführt worden.

---

1) „Das Königliche Astrophysikalische Observatorium bei Potsdam.“ Berlin 1890.

Endlich hat noch im verflossenen Frühjahr (31. März bis 4. April eine Conferenz des internationalen Comité's auf der Pariser Sternwarte stattgefunden.[1]) Vom Director derselben, Admiral Mouchez, wurde in der Eröffnungsrede der Gedanke angeregt, zunächst an die Herstellung der Platten für den Katalog zu gehen, die eine kürzere Belichtungszeit erfordern, so daß man die Aufnahme in einigen Jahren vollenden kann, während durch gleichzeitige Inangriffnahme der Platten für die Karte und für den Katalog die Fertigstellung des letzteren auf lange Zeit hinausgerückt wird; gerade der Katalog sei aber für den praktischen Astronomen der Gegenwart dringend nothwendig, während die Karte erst den Astronomen zukünftiger Zeiten ihre wesentlichsten Dienste leisten werde. Wenn aber auch die Richtigkeit dieses Gedankens zugegeben werden mußte, so sprachen doch auch viele Gründe gegen die Verzögerung der Inangriffnahme der photographischen Himmelskarte, und das permanente Comité empfahl daher zwar allen Mitarbeitern, die Herstellung der Negative für den Katalog möglichst zu fördern, empfahl ihnen aber auch, möglichst viele schöne Nächte zur Herstellung von Negativen mit langer Exposition für die Himmelskarte zu benutzen.

Als man vor vier Jahren die Herstellung einer photographischen Himmelskarte beschloß, ging man von der Ansicht aus, daß man zur Aufnahme zweier Sterne, deren Helligkeit um eine Größenclasse verschieden ist, Belichtungszeiten nöthig habe, die sich wie 1 : 2·5 verhalten. Dieser Punkt ist weiterer Prüfung unterzogen worden, namentlich durch Scheiner in Potsdam, welcher auf der Pariser Conferenz die Unrichtigkeit jener Annahme darlegte. Seine unter verschiedenen Bedingungen durchgeführten Versuche haben nämlich gezeigt, daß man durch Multiplication der Expositionszeit mit 2·5 höchstens 0·4 bis 0·7 Größenclasse mehr gewinnt, und daß eine Belichtung von sieben Stunden nöthig werden würde, um von den Sternen 14. Classe Eindrücke auf den photographischen Platten zu erhalten. Damit ist allerdings die Möglichkeit der Herstellung einer photographischen Sternkarte, welche die Sterne 14. Classe enthält ziemlich zweifelhaft geworden. Um aber die Mitarbeiter in den Stand zu setzen, in gleichmäßiger und sicherer Weise von der 9. Größenclasse

1) Comptes rendus T. CXII, p. 637. Nature XLIII, p. 615.

Argelanders zu der 11. überzugehen, deren Aufnahme für den Katalog nöthig ist, wurde eine aus Cristie (Greenwich), Gebrüder Henry (Paris), Pritchard (Oxford) und Vogel (Potsdam) bestehende Commission gewählt, um an die sich betheiligenden Sternwarten Schirme mit metallischen Gittern von vollkommener Gleichmäßigkeit zu vertheilen, welche, vor das Objectiv des photographischen Refractors gestellt, die Helligkeit eines Sternes um zwei Größenclassen vermindern, wobei für die Helligkeiten zweier auf einander folgenden Größenclassen das Verhältniß 2·512:1 angenommen ist. Da man nun nach den üblichen photometrischen Methoden ohne Schwierigkeit eine Anzahl Sterne 9. Größe genau ermitteln kann, so wird es nicht schwer halten, in ganz gleichmäßiger Weise von Sternen 11. Größe Eindrücke auf den Negativen für den Katalog zu erhalten.

Als Dauer für die Belichtung derjenigen Negative, welche für die Sternkarte bestimmt sind, hat das permanente Comité vierzig Minuten festgesetzt, und zwar für den mittleren Zustand der Atmosphäre in Paris und unter Anwendung der dort üblichen Platten. Damit nun jede Sternwarte diese Zeit für ihre atmosphärischen Verhältnisse finden kann, wurden die Gebrüder Henry beauftragt, für Paris die Zeit t (in Minuten) zu ermitteln, welche nöthig ist, um die Sterne 11. Größe auf der Platte erscheinen zu machen. Für jede andere Sternwarte ist dann 40/t der Coëfficient, mit der sie die für Sterne 11. Größe erforderliche Belichtungszeit multipliciren müssen, um die für die kleinsten Sterne der Karte nöthige Zeit zu erhalten.

Die Reproduction der Aufnahmen soll durch ein rein photographisches Verfahren erfolgen, dessen Einzelheiten aber noch festzustellen sind.

Wir übergehen die verschiedenen Beschlüsse, welche bezüglich der Ausmessung der Platten, der Meridianbeobachtungen der Vergleichssterne u. s. w. gefaßt worden sind und geben uns der Hoffnung hin, die Mouchez in seinem Schlußworte aussprach, daß durch diese Verhandlungen das Zustandekommen der photographischen Sternkarte und des Katalogs endgültig gesichert sind.

Gill's Durchmusterung des südlichen Himmels. — Seit einer Reihe von Jahren sind auf der Sternwarte des Cap unter Gill's Leitung photographische Aufnahmen des südlichen Himmels ausgeführt worden, um Grundlagen zu gewinnen

zu einem Sternverzeichniß für den südlichen Himmel von 23° südl. Declination bis zum Pol, welches sich dem Bonner Sternverzeichniß möglichst genau anschließt, so daß nach Beendigung des Werkes die Astronomen eine ziemlich gleichmäßige Durchmusterung des ganzen Himmels besitzen werden. Zum besseren Anschluß an das Bonner Verzeichniß wurde die Arbeit bis 19.° südlicher Declination ausgedehnt. Von da bis zum Südpol sollen alle Sterne bis zur Größe 9·2 oder 9·3 (photographisch) katalogisirt werden; außerdem kommen auf den Negativen noch viele schwächere Sterne vor die ebenfalls mit in den Katalog aufgenommen werden. Von jedem Theile des Himmels wurden zwei Aufnahmen gemacht. Die Negative sind quadratisch mit 16°, beziehentlich 5° (etwa 150 mm) Seite; die Platten greifen aber soweit übereinander, daß nur 25, beziehentlich 16 „nützliche" Quadratgrade darauf enthalten sind.

Die Ausmessung und Reduction der Negative ruht seit Anfang des Jahres 1886 in den Händen des Professor Kapteyn in Groningen,[1]) und nach dem letzten Bericht desselben (vom 18. Juni 1890) waren von der ganzen, 13911 Quadratgrade umfassenden Fläche bereits 10419 Quadratgrad, also fast drei Viertel, ausgemessen.

Da indessen die Platten zwischen den Deklinationen 57° 30′ und 34° 0′ nur etwa halb soviel Sterne enthielten als die übrigen, so sind sie nochmals aufgenommen worden, und der im Sommer 1890 definitiv vollendete Theil der Arbeit umfaßte nur 57·2 Prozent der ganzen Oberfläche.

Die Zahl der unabhängigen Sternpositionen wird im Ganzen etwa 186000 betragen, so daß durchschnittlich 23·4 Sterne auf den Quadratgrad kommen, also beträchtlich mehr als in der Bonner Durchmusterung.

Die Ausmessung erfolgt mit einem Fernrohr, welches mit Höhen- und Azimutalkreis versehen und das in ziemlicher Entfernung vor der vertical stehenden Platte aufgestellt ist. Um aber wirkliche Sterne von zufälligen Flecken zu unterscheiden, werden die beiden Negative desselben Himmelstheiles dicht hinter einander aufgestellt, so daß jeder Stern im Fernrohr als Doppel-

---

1) Vgl. dessen Berichte in der Vierteljahrsschrift der Astron. Ges. XXIV, S. 213; XXV, S. 240.

stern gesehen wird. Zufällige Fleckchen werden dabei sofort von Sternen unterschieden. Daß man bei dieser Arbeit auch die Veränderlichkeit einer Anzahl Sterne entdeckt hat, wird später Erwähnung finden.

Die Durchmesser der Sternscheibchen auf den Negativen werden in Zehntel der Bogenminute geschätzt, was durch eine in Minuten getheilte Ocularscala wesentlich erleichtert wird. Aus den beobachteten Durchmessern leitet Kapteyn die Größe des Sternes ab mit Hilfe der empirischen Formel

$$\text{Größe} = \frac{B}{C + \text{Durchmesser}},$$

in welcher B und C ein Paar constante Größen sind, deren Werthe durch Vergleichung einer sehr großen Anzahl von Sternen aus dem Gould'schen Zonenkatalog und der **Uranometria Argentina** für jede Platte besonders bestimmt werden.

Als Epoche für den Katalog ist in beiden Katalogen Gould's und der Astronomischen Gesellschaft das Jahr 1875 gewählt worden.

Rothe Sterne. — Eine neue Ausgabe von Birmingham's Katalog rother Sterne ist von Rev. T. E. Espin veröffentlicht worden.[1]) Derselbe stellte sich bei Uebernahme dieser Arbeit die Aufgabe, diejenigen Sterne des Birmingham'schen Kataloges, welche besondere Aufmerksamkeit zu verdienen schienen, genauer zu beobachten; sodann weitere rothe Sterne aufzusuchen, und endlich, soweit dies nicht bereits geschehen, alle rothen Sterne spectroskopisch zu untersuchen. Diese Aufgabe hat Espin in Zeit von ungefähr vier Jahren gelöst, und er ist der Ansicht, daß die Entdeckung neuer rother Sterne bis herab zur Größe 8·5 an dem nördlichen Himmel nunmehr abgeschlossen ist. Im Ganzen enthält der neue Katalog der rothen Sterne 1472 Objecte, und zwar sind getrennt aufgeführt 766 eigentliche rothe Sterne und 629 röthliche, außerdem noch 77 in einem Anhang beigegeben. Ferner giebt Espin noch ein Verzeichniß von 52 Sternen mit hellen Spectrallinien. Bei dem behufs Herstellung dieses Katalogs ausgeführten Beobachtungen sind sieben veränderliche Sterne entdeckt worden.

---

2) **Cunningham Memoirs of the Royal Irish Academy**, Nr. 5; vgl. **Nature XLII**, p. 354.

Eine eingehende Untersuchung der Spectra hat Espin auf folgende Sätze geführt:

Bei den Sternen der Vogel'schen Classe Ic, bei denen die Wasserstofflinien und D_3 hell sind (vgl. dieses Jahrb. XX, S. 74), sind die Linien veränderlich, aber die Veränderungen erfolgen nicht gleichzeitig.

Bei Sternen des Typus IIIc nach Espin's Bezeichnung, d. h. bei Sternen der Vogel'schen Classe II mit hellen Linien, wie Mira, kann eine Wasserstofflinie oder können auch mehrere dieser Linien hell sein, während andere unsichtbar bleiben. So erkennt man im Spectrum von Mira die hellen Linien H_γ und H_δ, von e und F aber zeigt sich keine Spur.

Bei den Veränderlichen R in der Andromeda, R im Schwan und S in der Cassiopeja wurde die außerordentlich helle Linie F (H_β) erst nach dem Maximum der Helligkeit entdeckt.

In Vogels Classe Ib mögen die Wasserstofflinien in Wirklichkeit schwach hell sein; bei einem Sterne dieser Classe sind aber auch noch andere helle Linien nachgewiesen worden, und es mögen also auch noch bei anderen Sternen dieser Classe solche Linien vorkommen.

Im Anschluß daran sei noch einer von F. W. Levander gegebenen Zählung der farbigen Sterne gedacht.[1] Als Gesammtzahl dieser Sterne bis unter 8. Größe wird 4984 angegeben, und zwar sind aufgeführt als aschfarben 73 (einer von 6—7. Größe, 5 von 7.—8. Gr.), blau 281 (einer von 1.—2. Gr., 2 von 2.—3. Gr.), karmosin 1 (8. Gr.), granatfarben 1 (8. Gr.), grün 39 (einer von 4—5. Gr., 4 von 5. bis 6. Gr.), grauweiß 35 (2 von 5.—6. Gr.), lila 36 (2 von 5. bis 6. Gr.), orange 376 (3 von 1.—2. Gr., 6 von 2.—3., 21 von 3.—4., 47 von 4.—5., 120 von 5.—6.), purpurfarben 24 (einer 5.—6., 2 von 6.—7. Gr.), roth 420 (je 2 von 1.—2. und von 2.—3. Gr., 4 von 3.—4., 8 von 4.—5., 40 von 5.—6. Gr.). rubinfarben 9 (8. Gr.), scharlach 5 (2 von 7.—8. Gr.), violett 14 (5 von 7.—8. Gr.), weiß 2628 (6 von 1.—2. Gr.), 30 von 2.—3., 79 von 3.—4., 158 von 4.—5., 410 von 5.—6. Gr.) und gelb 1042 (8 von 1.—2., 22 von 2.—3. 79 von 3.—4.,

[1] Klein, Jahrbuch der Astronomie und Geophysik. Leipzig, 1891. S. 46.

129 von 4.—5., 265 von 5.—6. Gr.). Diesen Angaben haftet freilich eine große Unsicherheit an, da ja die Sternfarben meist nur wenig auffällig sind und die Schätzung der Nüancen zumal bei schwächeren Sternen ganz individuell ist.

Veränderliche Sterne. — Für die Auffindung neuer Sterne dieser Art, namentlich lichtschwacher, hat sich die Photographie als ein sehr nützliches Hilfsmittel bewährt. Wenn bei stillstehendem Fernrohr ein Stern photographirt wird, so entsteht auf der empfindlichen Platte eine stetige Linie, deren Breite von der größeren oder kleineren photographischen Helligkeit des Sternes abhängt. Wird aber das Fernrohr entsprechend der Bewegung des Himmels mit bewegt, so daß das Bild des Sternes während der ganzen Belichtungszeit auf dieselbe Stelle der Platte fällt, so entsteht ein kreisförmiges Bild, dessen Durchmesser um so größer wird, je reicher das Licht des Sternes an photographisch wirksamen Strahlen ist. Sind nun von einem und demselben Sterne unter gleichen Verhältnissen zu verschiedenen Zeiten Aufnahmen gemacht worden, so wird sich die Veränderlichkeit des Sternes durch verschiedene Breite des linearen oder verschiedenen Durchmesser des kreisrunden Bildes kund geben.

So sind bei Ausmessung der photographischen Negative, welche behufs einer Durchmusterung des südlichen Himmels auf der Sternwarte des Cap der Guten Hoffnung aufgenommen worden sind, durch Prof. J. C. Kapteyn in Groningen eine Anzahl teleskopischer Sterne aufgefunden worden, die wahrscheinlich veränderlich sind, und voraussichtlich wird deren Zahl beim weiteren Fortschreiten dieser Arbeit sich noch vermehren. [1]) Wie schon erwähnt werden nämlich die beiden Negative, welche von jeder Partie des Himmels angefertigt worden sind, bei der Ausmessung dicht hinter einander aufgestellt, derart, daß jeder Stern als ein Doppelstern erscheint, wenn man ihn durch das Fernrohr betrachtet. Sind nun die Durchmesser der beiden Glieder eines solchen Paares merklich verschieden, so nimmt man dies sofort wahr und man wird nach Kapteyns Angabe wohl nie eine Verschiedenheit übersehen, die einer halben Größenclasse entspricht. Bei Beginn der Messungen Ende 1886 er=

1) Astron. Nachr. Bd. 125, Nr. 2987, S. 165.

wartete Kapteyn auf derartige Unterschiede infolge von Unvollkommenheiten der Platten öfters zu stoßen; thatsächlich waren sie aber, abgesehen von augenscheinlich defecten Stellen, sehr selten, und bis Mitte Juni 1890 waren erst 9 derartige Sterne aufgefunden worden, darunter der schon bekannte veränderliche Stern R Carinae. Doch ist es immerhin möglich, daß in einigen der von Kapteyn aufgeführten Fälle die beobachteten Größenunterschiede auf Unvollkommenheiten der Platten zurückzuführen sind, so insbesondere bei zwei Sternen, für welche Aufnahmen, die nur 36 und 39 Minuten auseinanderliegen, schon beträchtliche Größenunterschiede zeigen.

Außerdem sind aber auch die Photographien der Sternspectra sehr geeignet, auf veränderliche Sterne aufmerksam zu machen. In dieser Hinsicht sind von besonderer Bedeutung die Arbeiten, welche in den letzten Jahren auf der Sternwarte des Harvard College in Cambridge, Massachusetts, ausgeführt worden sind. Der im Jahre 1882 verstorbene, durch seine astrophotographische Thätigkeit bekannte Professor Henry Draper hat nämlich seine Fernrohre dieser Anstalt hinterlassen und eine besondere, durch die Freigebigkeit amerikanischer Bürger reich ausgestattete Stiftung hat es möglich gemacht, seit einer Reihe von Jahren zu Ehren des Verstorbenen umfangreiche astrophotographische und spectroskopische Arbeiten unter Leitung des Professor Edward C. Pickering auszuführen, über welche alljährlich in dem Henry Draper-Memorial [1]) Bericht erstattet wird.

Die erste dieser Arbeiten bestand in Herstellung eines Katalogs der Spectra von 10800 Sternen bis herab zur 7. Größe die nördlich von 25° südlicher Declination liegen. Die Aufnahmen erfolgten in Cambridge mit einem aus dem Bache-Fonds angeschafften Teleskop mit 8zölligem photographischen Doublet-Objektiv; die Belichtung dauerte 5 bis 10 Minuten.

Eine zweite Arbeit betraf die Spectra schwächerer Sterne, die Aufnahmen erfolgten mit demselben Teleskop, die Belichtung

---

1) „First Annual Report of the photographic Study of Stellar Spectra." Conducted at the Harvard College Observatory. Cambridge 1887. Referat in Nature XXXVI, p. 31. — Second Annual Report. 1888. Nature XXXVIII, p. 306. — Third Annual Report. 1889. Nature XL, p. 17.

dauerte eine Stunde. Im Oktober 1888 war die Aufnahme der nördlich vom Aequator liegenden Sterne fast vollendet; da wurde das Bache-Teleskop zur Aufnahme der Sonnenfinsterniß vom 1. Januar 1889 nach Willow in Californien geschafft, wo die Arbeit fortgesetzt wurde.

Im Frühjahr 1889 ging eine Expedition unter Führung von S. J. Bailey mit dem Bache-Teleskop nach Peru, um dort die photographischen Aufnahmen der Sternspectra auf dem 6500 Fuß hohen Mount Harvard in der Nähe von Chosica, 20 Meilen östlich von Lima, fortzusetzen. Als dann später das Bache-Teleskop zu anderen Arbeiten gebraucht wurde, gewährte Frau Draper die Mittel zur Anschaffung eines zweiten Teleskopes von fast gleicher Größe, das Ende September 1889 seine Thätigkeit begann. Wir behalten uns vor, später einmal im Zusammenhang über die Ergebnisse dieser Arbeiten zu berichten und wollen nur der Auffindung verschiedener veränderlicher Sterne bei Untersuchung der Photographien ihrer Spectra und Vergleichung derselben mit denen anderer Sterne durch Fräulein Fleming in Cambridge gedenken.

Der Stern, dessen Position für 1875 Rectasc. $4^h 36{\cdot}2^m$, Decl. — $38^0 29'$ ist, hat ein schwaches Spectrum ähnlich dem der Mira und anderer Veränderlichen von langer Periode, in welchem die Wasserstofflinien G und h hell erscheinen. Auf einem auf Mount Harvard erhaltenen Negativ war das Spectrum so hell als das eines anderen Sternes, der nach dem Gould'schen Zonen-Katalog 7 1/2. Größe ist, und auf ein Paar anderen Platten erschien das Spectrum um 2, beziehentlich 2 1/2 Größenclassen heller als die Spectra von Sternen der 9. und 9 1/2. Größe. Eine Prüfung in Cambridge mit Teleskopen von 6 und 15 Zoll Oeffnung am 20. und 21. Februar 1890 zeigte den Stern aber schwächer als diese Sterne und ungefähr von 10 1/2. Größe[1]).

Ebenso bestätigte sich die Veränderlichkeit zweier Sterne in der Nähe des Sternhaufens 5M in der Waage, auf welche schon Pocker aufmerksam gemacht hatte. Die Helligkeiten schwanken zwischen 9·7. und 11·6., beziehentlich 9·3. und 12·2. Größe[2]).

Der Stern im Scorpion, Rectasc. $16^h 48{\cdot}4^m$, Decl.

1) Astron. Nachr. Bd. 124, Nr. 2962, S. 175.
2) Dies. 125, Nr. 2986, S. 157.



— 44°57′ (1900), in dessen Spectrum G und h hell sind, nahm vom 13. Juni bis 22. August 1889 von 9·0. bis 11·4. Größe ab.[1])

Auch der Stern im Schützen, Rectasc. 20^h $9{\cdot}4^m$, Decl. — 39°29′ (1900) zeigt in seinem Spectrum helle Wasserstofflinien und war am 17., 20., 21., Juni, 18. Juli und 14. October 1889 von der Größe 8·8, 8·9, 8·5, 7·7 und 10·7.[2])

Ein Spectrum gleicher Art hat der Stern im Dreieck, Rectasc. 2^h 28^m 16^s, Decl. + 33° 38′ (für 1855·0), dessen Veränderlichkeit Espin vermuthet hat;[3]) die von Frl. Fleming gefundenen Größen schwanken zwischen 9·2 (16. Jan. 1888) und 7·1 (31. Dec. 1889).[4]).

Andere von Frl. Fleming entdeckte Veränderliche sind: in der Hydra, Rectasc. 13^h $43{\cdot}4^m$, Decl. — 27° 44′ (1900), Größe 7·0 bis 8·3;[4])

in Perseus, Rectasc. 1^h $53{\cdot}0^m$, Decl. + 54° 20′ (1900), Größe 9·0 bis 11·4; und

Rectasc. 1^h $55{\cdot}1^m$, Decl. + 56° 15′ (1890), Größe 9·2 bis unter 15·2, die Spectra beider ähnlich wie bei Mira.[5])

Auf ein Paar andere Veränderliche von langer Periode hat Holetschek aufmerksam gemacht. Als derselbe mit Weiß in den Jahren 1888 und 1889 die Sterne der südlichen Zonen Argelanders revidirte, wurden zwei Sterne vermißt, die durch ihr Vorkommen in anderen Katalogen gesichert schienen und daher für veränderlich gelten mußten, nämlich ein Stern in Rectasc. 8^h 40^m 14^s, Decl. — 27° 44·8′ (Nr. 112 in Schjellerups Katalog der rothen Sterne), der andere in Rectasc. 21^h 56^m 36^s, Decl. — 28° 39·2′ (1875·0). Nach den weiteren Beobachtungen scheint die Periode des ersteren einige Monate länger als ein Jahr zu sein, die größte Helligkeit war von der Größe 8·5, die geringste 10·3; beim zweiten Stern scheint die Periode 8 bis 9 Monate zu betragen, die Schwankungen vollziehen sich zwischen den Größen 8·7 und 10·7.[6])

---

1) Astron. Nachr. Bd. 125, Nr. 2997, S. 261.
2) Dies. S. 265.
3) Dies. Bd. 126, Nr. 3005, S. 79.
4) Dies. Nr. 3008, S. 117;
5) Dies. Nr. 3011, S. 165.
6) Dies. Nr. 3020, S. 325.

Einen wegen der außerordentlichen Schnelligkeit seines Lichtwechsels besonders merkwürdigen veränderlichen Stern hat H. M. Paul in Washington entdeckt. Es ist der Veränderliche S im Sternbilde der Luftpumpe (Antlia) dessen Position für Anfang 1890

Rectasc. 9^h $27{\cdot}0^m$, Decl. — 28^0 $8{\cdot}7'$

ist. Während bis vor Kurzem die kürzeste bekannte Periode des Lichtwechsels diejenige des Veränderlichen U im Schlangenträger von 20·3 Stunden war, beträgt dieselbe bei dem Stern S in der Luftpumpe nur 7 Stunden 47 Minuten. Dieses Ergebniß Pauls ist auch von Chandler bestätigt worden, der auf diesem Forschungsgebiete Autorität ist, sowie außerdem von Sawyer und Yendell. Ungefähr 4 Stunden lang behält der Stern seine größte Helligkeit, dann sinkt er allmählich auf die geringste Lichtstärke herab, um dann wieder heller zu werden. Die verschiedenen Beobachter sind darüber einig, daß die Schwankung der Lichtstärke 0·6 Größenclassen beträgt, aber über den absoluten Betrag der größten und kleinsten Lichtstärke gehen die Angaben etwas auseinander; Chandler giebt dafür die Größenclassen 6·7 und 7·3 an.

Mit Rücksicht auf die Kürze der Periode und das längere Verharren im Maximum der Lichtstärke wird dieser Veränderliche dem Algoltypus zuzuzählen sein (vgl. dieses Jahrb. XXIII, S. 63; XXIV, S. 69). Auch die von Chandler aufgestellte Regel, daß die Veränderungen der Helligkeit einen um so größeren Theil der Periode in Anspruch nehmen, je kürzer die letztere selbst ist, bestätigt sich bei ihm; denn während die Aenderungen bei Algol (Periode 68·8 Stunden) 0·13 der Periode, bei U im Schlangenträger (Periode 20·13 Stunden) nahezu $1/4$ derselben beanspruchen, gehen sie bei S in der Luftpumpe in der kleineren Hälfte der Periode von statten.

Durch die Untersuchungen Vogels ist nun festgestellt, daß der Lichtwechsel des Algol bewirkt wird durch die zeitweilige Verdeckung dieses Sternes durch einen weniger leuchtenden Begleiter, und es liegt der Gedanke nahe, daß auch bei den anderen Veränderlichen des Algoltypus ein ähnlicher Vorgang die Ursache des Lichtwechsels ist. Indessen ergeben sich, wenn man näher auf diesen Gedanken eingeht, mancherlei Schwierigkeiten, schon bei Veränderlichen mit längerer Periode, am meisten aber bei

einem Stern mit so kurzer Periode wie S in der Luftpumpe. Die Umlaufszeit des Begleiters dürfte hier nur 7 Stunden 47 Min. betragen, das ist eine Periode, die an Kürze nur von der Umlaufszeit des innersten Marsmondes, 7 St. 39 Min. übertroffen wird. Nun hat aber zufolge der Gravitationstheorie bei allen binären Systemen der Quotient a^3/mu^2 denselben Werth, wenn a die Entfernung der Mittelpunkte beider Körper, m die Summe der Massen und u die Umlaufszeit bedeutet; Entfernung und Umlaufszeit müssen also kleiner werden, wenn die Massen dieselben bleiben. Nun sind beim Algol die Halbmesser der beiden Körper 115000 und 90000 geogr. Meilen, der Abstand der Mittelpunkte ist 700000 Meilen und der lichte Raum zwischen beiden beträgt noch 495000 Meilen. Wenn es möglich wäre, die beiden Körper ohne Formänderung einander bis zur Berührung zu nähern, so würde die Umlaufszeit immer noch 10·9 Stunden betragen. Eine Umlaufszeit von 7·75 Stunden würde erst möglich sein bei einem Abstande der Mittelpunkte von ungefähr 100000 Meilen, der natürlich nur bei erheblich größerer Dichte und kleinerem Volumen der beiden Massen im Vergleich zu den Verhältnissen bei Algol möglich wäre. Daß übrigens bei S in der Luftpumpe andere Verhältnisse zwischen dem Durchmesser und dem Abstand als bei Algol herrschen, ergiebt sich schon daraus, daß die Veränderlichkeit bei ersterem einen weit größeren Theil der Periode beansprucht, als bei letzterem. Im Uebrigen ist der durch die sogenannte Lichtcurve dargestellte Gang der Veränderung bei dem Stern in der Luftpumpe noch viel zu wenig bekannt, um Näheres über die Dimensionen der beiden Körper, die ihn bilden, angeben zu können; auch ist leider wenig Aussicht, daß unsere Kenntnisse in dieser Hinsicht bald auf denselben Standpunkt wie bei Algol gebracht werden, da der Stern seines durch die südliche Lage bedingten tiefen Standes am Himmel wegen auf der nördlichen Halbkugel nicht lange verfolgt werden kann.

Tycho Brahe's neuer Stern von 1572. — Am Abende des 11. November 1572 erblickte Tycho Brahe in Herritzwadt einen hellglänzenden Stern, gleich der Venus zur Zeit ihres größten Glanzes, den er vorher nie gesehen, im Sternbild der Cassiopeja. Anderwärts war derselbe schon früher bemerkt worden, so vom Pfarrer Lindauer in Winterthur

7. November, von Maurolyco in Messina und Chyträus in Rostock am 8. Nov., aber Tycho Brahe hat ihn am genauesten beobachtet und seine Schrift „De nova stella A. 1572" wird immer die Hauptquelle über diesen Stern bleiben. Derselbe nahm vom December 1572 an Helligkeit beständig ab und verschwand im März 1574 nach 17 monatlicher Sichtbarkeit für das bloße Auge. Nachdem 37 Jahre nach seinem Aufleuchten das Fernrohr erfunden worden war, suchte man vergeblich nach diesem Sterne. Im Jahre 1864 aber übergab d'Arrest der dänischen Akademie der Wissenschaften ein Verzeichniß von 212 Sternen bis herab zur 16. Größe, die in einem Kreise von etwa 10 Bogenminuten Halbmesser um die Stelle herumstehen, wo 1572 der Stern erschienen war. Dadurch wurde Argelander an seine 40 Jahre früher ausgeführte Bearbeitung der Brahe'schen Beobachtungen erinnert.[1] Hiernach mußte der Ort des Sternes für 1865 sein

Rectasc. $0^h\,17^m\,16^s$, Decl. $+\,63^0\,46'\,22{\cdot}8''$,

welcher Ort merkwürdig genau übereinstimmt mit dem des Sternes 129 des d'Arrest'schen Verzeichnisses, nämlich

Rectasc. $0^h\,17'\,18^s$, Decl. $+\,63^0\,22{\cdot}9'$.

D'Arrest hat den Stern als 10·11. Größe bezeichnet und fand ihn 1863 und 1864 unveränderlich. Dagegen hat Argelander an der von ihm berechneten Stelle weder in Abo mit dem 8 füßigen Passageinstrument der dortigen Sternwarte, noch später (wahrscheinlich 1849) in Bonn einen Stern zu erkennen vermocht. Deutete schon dieser Umstand auf eine Veränderlichkeit des Sternes, dessen Identität mit dem von 1572 nicht zweifelhaft sein dürfte, so überzeugten sich auch Hind und Plummer, die ihn im Jahr 1873 sorgfältig überwachten, thatsächlich von dieser Veränderlichkeit, „wiewohl die Extreme kaum eine halbe Größenclasse einschließen."[2] Ohne von den letzteren Beobachtungen Kenntniß zu haben hat ferner Safarik in Prag den erwähnten Stern, der eine tiefrothe Farbe hat, an 41 Abenden vom 12. August bis 21. December 1889 mit drei anderen d'Arrest'schen Sternen gleicher Größenclasse (10·11) verglichen und in dieser Zeit einen fortlaufenden Lichtwechsel

1) Astron. Nachr. Bd. 62, Nr. 1482, S. 273.
2) Monthly Notices Vol. 34, p. 168.



von ungefähr 0·3 Größenclassen erkannt. Die Lichtcurve zeigt zwei Minima, zu Anfang der Reihe und im August 1889, und zwei durch ein secundäres Minimum getrennte Maxima im Februar und Mai 1889.[1])

Veränderungen in Fixstern-Spectren. — Obwohl es im Allgemeinen nicht unwahrscheinlich ist, daß diejenigen Ursachen, welche einen Wechsel in der Lichtstärke eines Sternes hervorrufen, auch einen Einfluß auf sein Spectrum ausüben, so daß man erwarten darf, wenigstens bei manchen veränderlichen Sternen auch veränderliche Spectra anzutreffen, so sind doch derartige Veränderungen mit Bestimmtheit nur bei sogenannten temporären Sternen nachgewiesen worden, so namentlich bei dem von Schmidt 1876 entdeckten neuen Stern im Schwan (vgl. dieses Jahrb. XIII, S. 45). Einige Beobachtungen, welche Rev. T. E. Espin an den Veränderlichen R in der Krone (6. bis 13. Größe, Periode unregelmäßig), R im Schilde Sobieski's (4·7. bis 9. Größe, Periode 71·7 Tage) und R in der Andromeda (6·3. bis unter 12·5. Größe, Periode 404 Tage) angestellt hat, scheinen indessen auf einen solchen Wechsel in den Spectren dieser Sterne hinzuweisen, wenn auch noch weitere Beobachtungen nothwendig sind, um die Thatsache der Veränderlichkeit der Spectra veränderlicher Sterne festzustellen.[2])

R in der Krone war am 26. März 1890 ungefähr 5·8. Größe und von gelblichweiser Farbe; sein Spectrum zeigte Nichts bestimmtes, nur einige Mal ließen sich helle oder dunkle Linien vermuthen. Am 10. April war wieder ein continuirliches Spectrum vorhanden, in dem Linien vermuthet wurden, besonders eine helle in der Nähe von F. Am 8. September aber zeigten sich zwei breite Absorptionsbänder, das eine im Blaugrün, das andere im Blauviolett, beide nach der Seite des Roth scharf begrenzt. Weit draußen im Violett wurden helle Stellen bemerkt. Der Stern war blaßgelb und von 6. Größe. Am 14. September war das Spectrum augenscheinlich vom IV. (Secchi'schen) Typus: die Bänder waren verwaschen auf der Seite des Violett, scharf begrenzt auf der Seite des Roth. Das Band im Blaugrün schien sich gelegentlich

1) Astron. Nachr. Bd. 123, Nr. 2950, S. 365.
2) Notices of the Royal Astron. Soc. Nov. 1890.

in feine Linien aufzulösen, zwischen beiden Bändern wurde eine helle Linie vermuthet. Der Stern hatte 6. Größe und war blaßorange. Am 8. October war der Stern nur schwach, die Bänder schienen verblaßt zu sein. Am 10. October war das Aussehen wieder wie im Frühjahr, das breite Band im Blaugrün war verschwunden, das Band im Violett war wahrscheinlich noch vorhanden, nur schwach; die vorher erwähnte helle Linie wurde noch vermuthet.

Der Stern R in Sobieski's Schild zeigte am 21. August 1890 ein Spectrum des Typus III; von den Banden waren nach Dunér's Bezeichnung 1, 2, 3 vorhanden, sowie 7 und 8, welche am stärksten auftraten. Am 23. August war der Stern von 7·2. Größe und blaß orangeroth, das Spectrum vom Typus III, zu den vorigen Bändern waren noch schwach 4 und 5 hinzugetreten. Am 8. September waren 4 und 5 besser sichtbar, die anderen Bänder unverändert, der Stern war heller. Am 10. October war der Stern 6. Größe, der Typus III des Spectrums war nicht mehr sicher erkennbar, von Band 7 war noch ein Rest vorhanden, die andern Bänder waren beinahe, wenn nicht völlig verschwunden, vielleicht war 8 noch vorhanden. Ebenso war der Stern am 12. October von 6. Größe, der Typus III nicht sicher erkennbar. Am 15. October war der Stern 6·5. Größe, das Spectrum hatte entschieden den Typus III. Am besten sichtbar waren die Banden 7 und 8, doch waren auch 1 bis 4 vorhanden. Die Banden, obgleich matt, waren breiter, das Spectrum war überhaupt ähnlich dem vom 21. August. Am 1. November, als der Stern 6·8. Größe war, hatte das Spectrum den normalen Typus III, die Banden waren in allen Theilen des Spectrums sichtbar, besonders breit waren 7 und 8.

R in der Andromeda war am 23. August 1890 ungefähr von 7·3. Größe; die Banden waren nicht dunkel, ausgenommen im Blau und Violett. Wurde das Spectrum auf eine Linie gebracht, so konnten verschiedene helle Linien im Violett und Ultraviolett vermuthet werden, F war möglicherweise hell. Am 8. September hatte der Stern an Helligkeit zugenommen, die Wasserstofflinien γ und F wurden zuverlässig, aber nur schwach wahrgenommen. Am 14. September waren die Bänder im Roth gut sichtbar, die gelben Bänder nur

schwach, die F=Linie war deutlich. Am 15. September gewährte die F=Linie einen prächtigen Anblick, die Bänder waren im Allgemeinen schwach, mit Ausnahme derer im Roth. Ein heller Raum im Gelb hatte das Aussehen einer Menge feiner heller Linien. Ein tiefes Band im Violett — $H\gamma$ und D_3 — war möglicherweise hell.

Sterne mit hellen Spectrallinien. — Im Jahre 1867 entdeckten Wolf und Rayet in Paris drei kleine Sterne von gelber Farbe im Sternbilde des Schwanes, +35° Nr. 4001, + 35° Nr. 4013 und + 36° Nr. 3956 der Bonner Durchmusterung, welche abweichend von den bis dahin untersuchten Sternen im Spectroskop helle Linien auf einem continuirlichen Spectrum zeigten; in Sonderheit trat ein schönes, sehr helles Band im blauen Theile des Spectrums auf. Die Spectra dieser Sterne sind nachher von Secchi untersucht worden, der sie als Modificationen seines vierten Typus ansah und das blaue Band dem Kohlenwasserstoff zuschrieb (vgl. dieses Jahrb. VI, S. 47). Die letztere Ansicht hat noch neuerdings Lockyer vertreten, welcher durch directe Vergleichung ein absolutes Zusammenfallen des hellen blauen Bandes in allen drei Sternen mit dem blauen Bande einer Alkoholflamme constatirt haben will.

Mit dieser Ansicht stimmen aber die Messungen nicht überein, welche Vogel 1873 und 1883 veröffentlicht hat. Derselbe fand beim letzten der drei Sterne das blaue Band von $\lambda=468\ \mu\mu$ bis $\lambda=461\ \mu\mu$ reichend, mit einem Maximum der Helligkeit bei $\lambda=464\ \mu\mu$, und dieselbe Stelle hatte das Maximum auch beim zweiten Sterne. Bei dem ersten Sterne aber fand er das blaue Band näher dem minder brechbaren Ende des Spectrums, von $\lambda=470$ bis $465\ \mu\mu$ reichend mit einem Maximum bei $\lambda=468\ \mu\mu$. Dasselbe Band hat hiernach nicht bei allen drei Sternen dieselbe Lage.

Da es nun von großer Wichtigkeit ist, sicher zu wissen, ob Kohlenwasserstoff in diesen Sternen auftritt oder nicht, so haben William Huggins und Frau Huggins directe Vergleiche zwischen den Spectren dieser Sterne und denen der Kohlenwasserstoff=Flamme unter Zuhilfenahme hinreichend starker Zerstreuungen vorgenommen.[1] Sie beobachteten demgemäß

---

1) Naturwissensch. Rundschau. 1891, Nr. 10, S. 118.

diese Sterne nacheinander zuerst mit einem direct sehenden Prisma von geringer Dispersion, dann mit einem Spectroskop (A), das ein Prisma von 60° enthielt, und endlich mit einem Spectroskop (B) mit zwei zusammengesetzten Prismen, die etwa 4 Prismen von 60° gleich waren. Dieses letztere Instrument wurde zur Vergleichung mit der Kohlenwasserstoff-Flamme benutzt.

Schon eine flüchtige Vergleichung mit Hilfe des Spectroskopes (B) erwies die Richtigkeit der Vogel'schen Messungen in ihren Hauptergebnissen: abweichende Lage des blauen Bandes in dem Sterne Nr. 4001 und Nichtübereinstimmung der Lage des blauen Bandes in den Sternspectren und im Spectrum der Bunsenflamme. Wiederholte sorgfältige Beobachtungen zeigten, was auch aus Vogels Messungen sich ergab, daß die Bänder in den Sternspectren nicht nur ihrem Charakter und ihrer Lage nach sich von dem blauen Bande der Kohlenwasserstoff-Flamme unterscheiden, sondern daß sie auch in mancher Beziehung unter einander verschieden sind.

Was das continuirliche Spectrum anlangt, so wird dasselbe allerdings vor dem blauen Bande durch Absorption geschwächt, hört aber nicht dort auf, sondern erstreckt sich darüber hinaus bis weit ins Violett, so daß das blaue Band auf dem schwach leuchtenden continuirlichen Spectrum liegt. Auch wurden in dem brechbareren Theile dieses Spectrums noch helle Linien oder Streifen vermuthet, und in der That hat Pickering auf Photographien des Sternes Nr. 4001 hinter dem blauen Bande vier helle Wasserstofflinien und außerdem noch sieben andere helle Linien bis ins Ultraviolett hinein erkannt. Auf den Photographien der Spectra der beiden anderen Sterne dagegen war nur das blaue Band deutlich ausgeprägt.

Was nun das blaue Band anlangt, so ist dasselbe beim Stern Nr. 4001 weniger brechbar als bei den andern und nähert sich mehr dem Orte des blauen Bandes der Kohlenwasserstoff-Flamme; aber es stimmt doch in der Lage nicht mit demselben überein und ebensowenig im Aussehen. Der hellste Theil des Bandes, etwa von $\lambda = 468$ bis $469\ \mu\mu$, nimmt bei diesen Wellenlängen ziemlich plötzlich an Helligkeit ab, läßt sich aber nach dem Roth bis ungefähr $\lambda = 471{\cdot}5$ und im Blau bis etwa $465{\cdot}5\ \mu\mu$ verfolgen. Das Band ist in dem Spectrum des Sternes nicht in gut getrennte Maxima gespalten wie

in dem der Bunsen-Flamme, wenn auch der hellste Theil von $\lambda = 468$ bis 469 $\mu\mu$, welcher bedeutend heller ist, als der Anfang und das Ende, aus hellen Linien besteht, welche momentweise aufblitzen, aber nicht stetig genug sichtbar sind, daß man ihre Lage bestimmen könnte. Allerdings wird auch unter gewissen Umständen der elektrischen Entladung die normale relative Helligkeit des aus Cannelirungen zusammengesetzten blauen Kohlenwasserstoff-Bandes soweit verändert, daß der Ort der größten Helligkeit von dem weniger brechbaren Ende nach dem Blau hin verschoben wird; dabei ändern aber die fünf Cannelirungen des Bandes ihre Lage im Spectrum nicht, der Unterschied gegen das blaue Band im Spectrum des Sternes bleibt immer bestehen.

Und nicht nur in der Lage ist das blaue Band im Spectrum des Sternes Nr. 4001 von dem blauen Bande der Bunsen-Flamme verschieden, sondern auch in ihrem allgemeinen Charakter stimmt sie sowenig mit demselben überein, daß ihr Ursprung von Kohlenwasserstoff sehr unwahrscheinlich wird, um so unwahrscheinlicher, als keine Spur von den sehr hellen Anfängen der helleren, grünen und orange Bänder des Kohlenstoffs in dem Sternspectrum entdeckt werden konnten. Ferner zeigen die Photographien von Pickering im Sternspectrum zwar die Wasserstofflinie $\lambda = 434$ $\mu\mu$, aber keine Helligkeit an den Stellen der indigoblauen Kohlenwasserstoffbänder, die bei $\lambda = 431{\cdot}2$ und 438·2 $\mu\mu$ beginnen. Sodann darf der Stern Nr. 4001 kaum für sich allein betrachtet werden; bei den anderen Sternen aber liegt der hellste Theil des blauen Bandes von $\lambda = 464$ bis $\lambda = 465$ $\mu\mu$, also ganz außerhalb der gewöhnlichen sichtbaren Grenze des Kohlenwasserstoff-Bandes. Es ist also wohl zweifellos, daß das blaue Band im Sternspectrum nicht vom Kohlenstoff herrührt.

Das blaue Band im Spectrum des Sternes Nr. 4013 dessen hellste Stelle Vogel bei $\lambda = 464$ $\mu\mu$ fand, besteht nach den Beobachtungen von Wm. und Frau Huggins aus zwei Theilen, einem sehr hellen Theil von etwa $\lambda = 466$ bis 464 $\mu\mu$, am hellsten bei $\lambda = 465$ $\mu\mu$, und einem sehr blassen Bande von etwa $\lambda = 468{\cdot}5$ bis 470·5 $\mu\mu$, das am hellsten an der brechbareren Seite ist. Das sehr helle Band hat weder den Charakter einer Cannelirung, noch ist sie in weit getrennte Ma-

xima gespalten, wie das Band der Bunsen-Flamme, sie scheint vielmehr aus einer Gruppe heller Linien zu bestehen, die aber nur momentweise aufblitzen. Die Hauptmasse der blauen Strahlung liegt weit jenseits der gewöhnlich sichtbaren Grenze des blauen Kohlenstoff-Bandes.

Auch bei dem Stern Nr. 3996 giebt Vogel die hellste Stelle der blauen Bande bei $\lambda = 464\ \mu\mu$ an, nach den Huggins'schen Beobachtungen scheint sie aber näher an 465 $\mu\mu$ zu liegen. Wahrscheinlich besteht dieser hellste Theil aus einer Gruppe heller Linien und fällt beiderseits plötzlich ab. Das blassere Nebenband ist viel weniger merklich als bei Nr. 4013, aber ohne Zweifel vorhanden.

Pickering hat in der Nähe dieser drei Wolf'schen Sterne noch mehrere Sterne mit hellen Linien gefunden. Den hellsten derselben, + 37° Nr. 3821 der Bonner Durchmusterung, hat Copeland im Jahr 1884 entdeckt und in seinem Spectrum außer hellen Linien bei D ein sehr helles Band bei $\lambda = 464\ \mu\mu$ gefunden. Nach den Beobachtungen von Wm. und Frau Huggins entspricht dasselbe demjenigen von Nr. 4001, beginnt bei $\lambda = 467\ \mu\mu$, reicht bis nahe an $\lambda = 470{\cdot}5\ \mu\mu$ und besteht aus einer Gruppe gleich heller Linien; nach dem rothen Ende scheint dieses Band nicht so weit zu reichen, wie dasjenige von Nr. 4001. Eine directe Vergleichung mit Wasserstoff ergab, daß die Linie bei F in diesem Stern hell ist. Die genauere Prüfung dieses Theiles des Sternspectrums zeigte, daß ein sehr schwaches Hellerwerden jenseits des blauen Bandes nach dem Violett vorhanden ist, etwa von $\lambda = 464$ bis 467 $\mu\mu$. Ein ähnliches schwaches Hellerwerden des Spectrums stellte sich auch beim Stern Nr. 4001 an derselben Stelle heraus, nämlich am brechbareren Ende des blauen Bandes bei den Sternen 4013 und 3956.

In dem Spectrum von zweien von den vier Sternen erstreckt sich also das intensiv hellblaue Band von etwa $\lambda = 464$ bis 471 $\mu\mu$, während es in dem Spectrum der beiden andern von $\lambda = 466$ bis 471 reicht, und außerdem kommt im Spectrum eines jeden dieser beiden Sternpaare ein sehr schwaches Band an der Stelle des blauen Bandes des anderen Paares vor. Bei dem Sterne Nr. 17681 von Argelanders Zonenbeobachtungen, herausgegeben von Oeltzen endlich hat Vogel das

helle Band so lang gefunden, daß es die Stellen beider Bänder umfaßt.

Aus alledem wird geschlossen, daß das blaue Band im Spectrum der Wolf'schen Sterne nicht zusammenfällt mit dem blauen Bande im Spectrum der Bunsen-Flamme.

Die Fixsternspectra mit hellen Linien sind denen der planetarischen Nebel sehr ähnlich, und da sie sich in keine der vier Spectral-Typen, welche Secchi aufgestellt hat (vgl. dieses Jahrb. IV, S. 24 und V, S. 59), einordnen lassen, so hat Edward C. Pickering vorgeschlagen, diese Spectra zu einem fünften Spectral-Typus zu vereinigen.[1]) Alle diese Spectra haben große Aehnlichkeit mit einander und bestehen vorzugsweise aus hellen Linien und Bändern, von denen die helle Linie $\lambda = 501\ \mu\mu$ am auffallendsten ist. Die Fixsterne mit hellen Linien will Pickering mit Rücksicht auf das mehr oder minder deutliche Auftreten oder das Fehlen einzelner Spectrallinien wieder in drei Classen theilen, als deren Repräsentanten er die Sterne Nr. 8631 und 22763 des Cordovaer General-Katalogs und -21^0, Nr. 4864 der Bonner Durchmusterung bezeichnet. In den beiden ersten Classen ist die Linie $\lambda = 469$ am auffälligsten, in der dritten die Linie $\lambda = 464\ \mu\mu$. Die Lage der Linien bei diesen Sternen sowie bei den 16 planetarischen Nebeln, deren Spectra photographirt worden sind, ist dieselbe wie bei den Orionsternen, nur sind die Linien bei letzteren dunkel. Nachstehende Tabelle giebt in der ersten Spalte die angenäherten Werthe der Wellenlängen der intensiveren und zweier schwächeren ($\lambda = 470$ und $451\ \mu\mu$) von den dunkeln Spectrallinien der Orionsterne. In den Spectren dieser Sterne treten außerdem neben zahlreichen schwächeren Linien auch noch bei $\lambda = 439, 435, 426, 417, 415, 410, 409$ und $397\ \mu\mu$ intensive dunkle Linien auf. Die folgenden Spalten enthalten die Wellenlängen der hellen Spectrallinien der planetarischen Nebel und der drei Classen der Fixsterne mit hellen Linien.

---

1) Astron. Nachr. Bd. 127, Nr. 3025, S. 1.

Wellenlängen von Spectrallinien.

Orion-Sterne	Planetarische Nebel	Sterne mit hellen Linien Classe I	Classe II	Classe III
—	501 $\mu\mu$	—	—	—
486 $\mu\mu$	486	486 $\mu\mu$	486 $\mu\mu$	—
470	470	469	469	—
463	—	462	464	464 $\mu\mu$
454	—	454	455	455
451	—	—	451	451
447	447	—	447	—
442	—	—	—	443
434	434	434	434	434
420	—	420	420	421
410	410	410	410	412
407	—	406	406	407
403	—	402	402	—
397	397	398	397	—
394	—	395	—	395
389	388	389	389	—
387	—	388	—	—

Die Linien 486, 434, 410, 397 und 389 gehören dem Wasserstoff an.

Ein anderer wichtiger Punkt ist die Vertheilung dieser Objecte am Himmel. Denken wir uns den Himmel in zwei Theile von gleicher Fläche getheilt, von denen der eine die Milchstraße enthält, so findet man, daß ungefähr zwei Drittel der helleren Sterne, deren Spectra dem ersten Secchi'schen Typus angehören, in der Milchstraße liegen, während die Sterne des zweiten und dritten Typus nahezu gleich häufig in beiden Theilen auftreten. Man kann daher die Milchstraße als eine Anhäufung von Sternen des ersten Typus bezeichnen, nicht aber von solchen, die unserer Sonne gleichen, welche dem dritten Typus angehört. Die Verschiedenheit ist noch ausgeprägter bei den Sternen des Oriontypus: vier Fünftel von ihnen werden in der Milchstraße gefunden. Bei den planetarischen Nebeln hat man schon vor längerer Zeit eine ähnliche Vertheilung erkannt, besonders auffallend aber ist sie bei den Sternen mit hellen Spectrallinien. Die folgende Tabelle giebt ein Verzeichniß dieser Sterne, ihre Positionen für 1900, ihre Größe, ihre galaktische Länge und Breite, wobei der Pol der Milchstraße in

Rectasc. 12^h 40^m, Decl. + 28°
und als Anfangspunkt der Länge der aufsteigende Knoten in
Rectasc. 18^h 40^m, Decl. 0°
angenommen ist, ferner die Classe im fünften Pickering'schen Typus und endlich den Entdecker.

Sterne mit hellen Spectrallinien.[1])

Nr.	Stern	Rectasc.	Decl.	Gr.	Gal. Länge	Gal. Breite	Cl.	Entd.
1	DM + 63°. 83	0h37·5m	+64°14′	9·5	89°53′	+2°14′	3?	H
2	" + 56 . 686	2 33·9	+56 18	9·1	105 21	−2 18	3?	H
3	" + 56 . 731	2 44·8	+56 31	9·5	106 37	−1 26	3?	H
4	Cord. GC. 8631	6 50·0	−23 48	7·2	202 19	−8 52	1	P
5	" " 10863	8 6·5	−47 2	3	230 20	−6 59	3?	R
6	—	8 51·6	−47 12	—	235 13	−1 4	3?	C
7	Cord. GC. 14626	10 37·4	−59 9	7·2	254 51	−0 46	2	H
8	Cord. Z. C. 10h. 2684	10 37·8	−58 15	9	254 29	+0 4	3	C
9	Cord. GC. 14684	10 40·1	−59 36	6·9	255 21	−1 1	2	L
10	" " 15220	11 2·3	−64 58	8·2	259 53	−4 53	1	H
11	" " 15305	11 5·8	−60 26	8	258 38	−0 31	2?	C
12	" " 17840	13 1·7	−64 46	6	272 19	−2 51	3?	H
13	—	13 11·5	−57 36	—	274 13	+4 8	3?	C
14	Cord. GC. 22748	16 44·5	−41 4	5·9	311 20	+0 44	2	H
15	" " 22763	16 45·3	−41 41	7·5	310 56	+0 14	2	H
16	" " 22827	16 47·3	−41 40	7	311 11	−0 3	3?	C
17	" " 22843	16 48·0	−41 0	6·4	311 47	+0 17	2	H
18	" " 23072	16 57·0	−38 0	6·5	315 13	+0 45	2?	H
19	" " 23073	16 57·2	−37 42	7·1	315 29	+0 55	2	H
20	" " 23416	17 12·1	−45 32	7·2	310 47	−5 57	3	H
21	Cord. Z. C. 17h. 3612	17 55·1	−32 42	9	326 8	−6 15	3?	H
22	SD. — 19°. 4854	18 2·1	−19 25	9·6	338 33	−1 54	3?	H
23	" — 21. 4864	18 2·5	−21 16	7·8	336 56	−2 5	3	P
24	DM. + 30. 3639	19 30·9	+30 19	9·3	32 26	+3 57	—	H
25	" + 35. 3953	20 2·2	+35 31	7·0	40 20	+1 10	1	H
26	" + 35. 4001	20 6·5	+35 53	8·5	41 8	+0 39	1	W
27	" + 35. 4013	20 8·2	+35 54	8·0	41 20	+0 24	3	W
28	" + 37. 3821	20 8·4	+38 3	7·1	43 7	+1 35	2	C
29	" + 36. 3956	20 10·8	+36 21	8·0	42 1	+0 13	3	W
30	" + 36. 3987	20 13·3	+37 7	8·1	42 56	+0 15	3	P
31	" + 38. 4010	20 15·8	+38 25	8·7	44 16	+0 37	2	H
32	" + 43. 3571	20 17·1	+43 32	7·5	48 32	+3 27	3	H
33	" + 36. 4028	20 17·8	+36 36	9·5	43 2	−0 46	3?	H

1) Bei Bezeichnung der Sterne in der zweiten Spalte bedeutet DM Argelanders Bonner Durchmusterung, SD Schönfeld's Durch-

Im Spectrum von Nr. 6 ist die Linie $\lambda = 486$ stärker, $\lambda = 470$ aber schwächer als in den Spectren anderer Sterne dieser Classe; bei Nr. 25 ist es zweifelhaft, ob der Stern mit $+35^{0}.3953$ oder mit $+35^{0}.3952$ der Bonner Durchmusterung identisch ist.

Wäre die Vertheilung dieser Sterne eine ganz zufällige so würde die galaktische Breite bei der Hälfte von ihnen mehr als 30° betragen, und die Wahrscheinlichkeit, daß die Breite irgend eines bestimmten Sternes weniger als 10° beträgt, würde $^1/_6$ sein. Thatsächlich liegt aber bei allen 33 Sternen die Breite unter dieser Grenze und die mittlere Breite beträgt 2° 6′. Die Vertheilung in der Länge ist sehr unregelmäßig, im Schiff Argo, Skorpion und Schwan, in mittleren Längen von 257°, 313° und 42° sind Sterne in kleinen Gruppen vereinigt, im ganzen 20. Da jede Gruppe innerhalb eines Kreises von 8° Durchmesser liegt, so befindet sich mehr als die Hälfte dieser Sterne auf einer Fläche von ungefähr $^1/_{300}$ des ganzen Himmels. Weiter als 10° von anderen solchen Sternen entfernt sind nur drei.

Doppelsterne und mehrfache Sterne. — Für den Doppelstern *OΣ*, dessen Position für 1890·0

Rectasc. $10^h\ 10^m\ 14^s$, Decl. $+18^0\ 18'$

ist und dessen Componenten 6·7. und 7·2. Größe sind, hat J. E. Gore folgende Bahnelemente berechnet: [1])

T = 1905·80	e = 0·4346
☊ = 39° 19′	a = 0·73″
π—☊ = 58 39	n = — 3·335°
i = 65 51	U = 107·94 Jahr.

Im XXV. Jahrg. dieses Jahrbuchs, S. 73, ist der Untersuchungen von Seeliger über das dreifache Sternsystem ζ im Krebs Erwähnung geschehen. Außer diesem ist nur noch ein dreifaches Sternsystem bekannt, in welchem seit seiner ersten

musterung der Zone von 0° bis 30° südl. Declination, Cord. GC. Goulds Cordovaer Generalkatalog, Cord. Z. G. Goulds Zonen-Katalog; in der letzten Spalte aber bedeutet W Wolf und Rayet, C Copeland, L Le Sueur, P Pickering, R Respighi, H steht bei den Sternen, deren helle Linien aus den auf der Sternwarte des Harvard-Collegs erhaltenen Photographien erkannt wurden.

1) Astron. Nachr. Bd. 125, Nr. 2998, S. 375.

Entdeckung beträchtliche Veränderungen in der Stellung der einzelnen Glieder nachgewiesen werden konnten. Es ist dies das Sternsystem ξ im Scorpion (1998 in W. Struve's Doppelsternkatalog), dessen Position für 1855

Rectasc. = $15^h\ 57{\cdot}4^m$, Decl. = — $10^0\ 57'\ 8''$

ist. W. Herschel hat am 12. Mai 1782 erkannt, daß dieser Stern 4·5. Größe dreifach ist und die gegenseitige Lage der Componenten gemessen. Aber erst durch W. Struve wurde 1825 die physische Zusammengehörigkeit der drei Sterne festgestellt. Struve bezeichnet die beiden am nächsten bei einanderstehenden Sterne, für deren Helligkeit er die Werthe 4·9 und 5·2 giebt, mit A und B; der entferntere Stern C hat die Helligkeit 7·2. Seit Struve's Beobachtung 1825 hat B einen Bogen von ungefähr 200⁰ um A bei 0·4″ bis 1·4″ Abstand beschrieben; der Stern C aber ist um den Halbirungspunkt von A B nur um etwa 12⁰ in 7″ Abstand fortgerückt. Die Beobachtungen, welche seit 1825 vorliegen, sind ziemlich gleichmäßig vertheilt, nur aus dem Zeitraum von 1850 bis 1860, in welchem die beiden Sterne wegen ihres geringen Abstandes nur schwierig zu trennen waren, sind wenig Messungen vorhanden.

Dieses System hat nun Richard Schorr in Kiel zum Gegenstand einer Inaugural-Dissertation gemacht.[1]) Er hat darin die Bewegung des Sternes B um A nach den von Seeliger gegebenen Formeln berechnet und folgende wahrscheinlichste Bahnelemente gefunden:

$$
\begin{aligned}
T &= 1862{\cdot}324 \\
\Omega &= 10{\cdot}450^0 \\
\pi-\Omega &= 102{\cdot}628 \\
i &= 67{\cdot}644 \\
e &= 0{\cdot}12247 \\
a &= 1{\cdot}3093 \\
n &= 3{\cdot}4222^0 \\
U &= 105{\cdot}2 \text{ Jahr.}
\end{aligned}
$$

Da diese Elemente die Beobachtungen recht gut darstellen, so scheint der entferntere Stern C keinen merklichen Einfluß auf die gegenseitigen Bewegungen von A und B auszuüben.

1) Schorr, Untersuchungen über die Bewegungsverhältnisse in dem dreifachen System ξ Scorpii. Kiel, 1889.



Ein solcher Einfluß wäre auch nach Schorr's Untersuchung nur bei verhältnißmäßig sehr bedeutender Masse von C zu erwarten. Für diesen Stern C läßt sich aus dem kleinen in 60 Jahren beschriebenen Bogen von 12° eine elliptische Bahn nicht mit Sicherheit ableiten, und Schorr hat sich deshalb auf die Berechnung von Interpolationsformeln beschränkt, welche Positionswinkel und Distanzen annährend darstellen.

Nebel und Sternhaufen.

Neuer Merope-Nebel.[1]) — Im XXII. Jahrg. dieses Jahrbuchs ist des von den Gebrüdern Henry entdeckten Nebels gedacht worden, der den Stern Maja in der Plejadengruppe umgiebt. Derselbe wurde zuerst auf den photographischen Abbildungen der Plejadengruppe bemerkt, nachher aber auch mit den großen Teleskopen in Pulkowa, Wien u. s. w. wahrgenommen. Auf späteren Photographien derselben Gruppe haben dann die Gebrüder Henry noch weitere Anhäufungen von Nebelmaterien erkannt, wie in diesem Jahrb. XXIV, S. 66, erwähnt worden ist. Schon lange vorher, im Jahr 1860, hatte übrigens Tempel in derselben Gruppe südlich vom Stern Merope einen ausgedehnten Nebel entdeckt, dessen Erkennung manchen Beobachtern Schwierigkeit bereitet hat, trotzdem daß Tempel ihn als leicht erkennbar bezeichnete. Barnard, welcher im November und December vorigen Jahres die Plejaden mit dem 36zölligen Refractor der Lick-Sternwarte beobachtete, erblickte in ihnen einen nebeligen Schimmer; zwei lange parallele Streifen, welche nördlich der Merope folgten, waren leicht sichtbar.

Außerdem aber entdeckte Barnard am 14. November noch einen neuen, verhältnißmäßig hellen, runden kometenartigen Nebel dicht südlich der Merope folgend. Durch vergleichende Beobachtungen an anderen Sternen unter denselben Bedingungen wurde festgestellt, daß man es nicht mit einem bloßen Spiegelbild der Merope zu thun hatte. Der Nebel wurde seitdem wiederholt von Barnard beobachtet, und mit einiger Schwierigkeit konnte er denselben am 8. December mit dem 12zölligen Refractor erkennen, nachdem er die Merope durch einen Draht im Ocular verdeckt hatte. In dem großen Refractor ist derselbe

---

1) Astron. Nachr. Bd. 126, Nr. 3018, S. 293.

bei 300=, 520= und 1500facher Vergrößerung gut sichtbar, wenn auch Merope gleichzeitig im Gesichtsfelde steht, und er tritt sehr auffällig hervor, wenn der Stern am nördlichen Rande eben außerhalb des Gesichtsfeldes steht. Er hat ungefähr 30 Bogensecunden Durchmesser, ist von 13. Größe, und in der Mitte merklich heller. Durch Messungen mit dem Fadenmikrometer des großen Teleskopes wurden die Unterschiede (Nebel — Merope) in Rectascension und Declination + 9·4″ und — 35·2″ bestimmt.

Der Nebel um den Stern ζ im Orion. Dieser östlichste Stern im Gürtel des Orion, dessen Position

Rectasc. 83° 48′, Decl. —2° 0′

ist, wird von einer ausgedehnten Nebelmasse umgeben, von welcher Max Wolf in Heidelberg mehrere photographische Aufnahmen hergestellt hat.[1]) Die längste Belichtung, am 2. Januar 1891, dauerte 5½ Stunden. Der interessanteste Theil der Nebelmasse, welcher dem Stern nachfolgt und den Anblick eines riesigen Wirbels darbietet, ist der von Lord Rosse bezeichnete Nebel Nr. 1227 des General=Katalogs in 84° 4′ Rectasc. und —1°55′ Decl. Derselbe erstreckt sich von ζ aus weit nach Süd und Südwest. Der nach Süd laufende Ast ist wenig gekrümmt und verläuft, von einer ovalen Bucht unterbrochen, mehr als 1° in nahezu südlicher Richtung. Von ζ aus nach Westen ist der Nebel noch in 45′ Entfernung deutlich erkennbar.

Südöstlich von ζ steht der Nebelstern 1226 des General=Katalogs in 84° 1′ Rectasc. und —2° 18′ Declination, dessen Masse spiralförmig angeordnet ist. Schwacher Nebel scheint ihn mit ζ zu verbinden.

Ungefähr ebenso weit nördlich von ζ steht ein ebenfalls von Nebelmasse umgebener Stern, bis zu welchem hin Spuren des großen Nebels angedeutet sind.

Die ausgedehnte Nebelmasse um ζ, südwestlich und südlich von diesem Stern, sowie der Nebelstern nördlich von ζ, sind wohl noch nie gesehen worden.

Auf den Copien der Platten erscheint die ganze Gegend zwischen ζ und ε im Orion heller als der umgebende Himmels=

---

1) Astron. Nachr. Bd. 127, Nr. 3027, S. 39.

grund, weshalb die allerdings noch der Bestätigung bedürftige Vermuthung nahe liegt, daß der Nebel um ζ mit dem Nebel um ε zusammenhängt.

Auch der Nebel um ε im Orion, den mittelsten der drei Gürtelsterne, ist sehr interessant; um seine Hauptmasse gruppiren sich drei äußerst fein gezeichnete Nebelstrahlen, und eine ähnliche Structur zeigt auch der nordöstlich von ζ stehende Nebel Nr. 1267 des General-Katalogs.

Außer anderen Nebeln ist auch der im vorigen Jahrg. dieses Jahrb. S. 85 erwähnte von Barnard mit dem großen Refractor der Lick-Sternwarte entdeckte große

Ringnebel im Einhorn, der den Sternhaufen 1420 des General-Katalogs umgiebt, von Wolf photographirt worden. Derselbe erstreckt sich nach der photographischen Platte über einen viel größeren Raum als Barnard sehen konnte. In derselben Gegend des Himmels wurde auch noch ein vermuthlich noch nicht gesehener Nebel photographirt, dessen ungefähre Position Rectasc. $6^h\ 25^m$, Decl. $+7^0\ 30'$ ist und der sich unmittelbar vom Stern 5. Größe 13 im Einhorn nach Nordwest erstreckt.

Interessante Aufschlüsse über verschiedene Theile des südlichen Himmels ergeben sich aus den photographischen Aufnahmen, welche auf der Sternwarte in Sydney in Neu-Südwales (Breite $33^0\ 51'\ 41{\cdot}1''$ südl., Länge $10^h\ 4^m\ 49{\cdot}45^s$ östl.) erhalten und von H. C. Russell der Königl. Astronomischen Gesellschaft in London übersandt worden sind. [1]) Die von demselben beigegebene Beschreibung vermag nach der eigenen wiederholten Versicherung des Verfassers nicht entfernt eine Vorstellung zu geben von dem Reichthum an Einzelheiten, die man erkennt, namentlich bei Vergleichung mehrerer Bilder desselben Objectes.

Von dem Nebel um η im Schiff Argo wurden durch eine mittlere Belichtung von drei Stunden schwache Bilder erhalten, welche deutliche Zeichen einer Structur erkennen lassen: an der südlich vorangehenden Seite von η findet man zwei deutlich gekrümmte Windungen, bei η selbst scheint eine andere

---

1) Monthly Notices of the Roy. Astron. Soc. 1890, Vol. LI. p. 39. Auszug in der „Naturwissensch. Rundschau" 1891, Nr. 10, S. 125.

spiralförmige Windung zu liegen, und wenn man die schwachen Bilder vergleicht, so erkennt man eine Structur ähnlich der des Spiralnebels Herschel 1173. Leider sind die Bilder unvollkommen wegen zu kurzer Belichtung. Verschiedene Einzelheiten, welche Herschel auf seiner Zeichnung dieses Nebels angegeben hat, werden aber durch diese Photographien bestätigt.

Etwas andere Resultate ergeben sich bezüglich der Grenzen der Milchstraße in dieser Gegend. Zwischen den Sternen η und Θ des Schiffes stimmt die Grenze auf den Photographien mit der überein, welche die besten Zeichnungen geben; aber nördlich von η erstreckt sich diese Grenze auf den Photographien weit über die auf den Zeichnungen gegebene hinaus, und man sieht deutlich, daß alle Sterne des Kreuzes innerhalb der Milchstraße liegen, daß aber der auf der Ostseite dieses Gestirnes gelegene unter dem Namen des Kohlensackes bekannte dunkle Raum nicht allseitig von der Milchstraße umschlossen, sondern nach Süden offen ist. Auch scheinen in drei Viertheilen dieses Raumes Sterne durchaus nicht so selten zu sein, wie John Herschel angegeben hat, und nur der äußerste Norden weist die Sternarmuth auf, welche den üblichen Namen dieser Region rechtfertigt. Hier fällt in der Nähe eines einzeln stehenden Sternes 7. Größe ein Haufen kleiner Sterne auf durch ihre bedeutende Helligkeit auf der Photographie im Vergleich zu dem Anblick im Fernrohr. Bei Zusammenstellung mehrerer Photographien bemerkt man ferner, daß der Kohlensack noch eine verhältnißmäßig dunkle Fortsetzung bis zum Stern β im Centauren und nördlich von demselben besitzt, wo derselbe in einen anscheinend ganz sternfreien Raum endet. Merkwürdigerweise zeigen die Photographien in dieser Gegend nicht die für den Anblick mit dem Auge bei α im Centauren beginnende große Lücke; zwar sind hier die Sterne nicht sehr zahlreich, aber beim Betrachten der Photographie fällt der Contrast nicht auf, den wir bemerken, wenn wir das Auge auf diesen Theil des Himmels richten.

Ueberhaupt zeigen die Photographien im südlichen Theile der Milchstraße eine Gruppirung und Haufenbildung der Sterne, die gänzlich verschieden sind von dem Anblick im Fernrohr oder mit bloßem Auge.

Auch über die beiden Magelhaens'schen Wolken

(Kapwolken), jene beiden merkwürdigen Lichtwolken, nach Alex. v. Humboldt's Ausspruch „einzig in der Welt der Gestaltungen, die das gesammte Firmament darbietet", welche wesentlich „die landschaftliche Anmuth der südlichen Himmelsgefilde" erhöhen, geben die Photographien merkwürdige Aufschlüsse. Die große Wolke, welche eine Fläche von 42 Quadratgraden, 224 mal so viel als der Vollmond bedeckt, erscheint als ein complicirter Spiralnebel mit zwei Centren; das eine zwischen dem Stern 30 im Dorado und einem Stern 6. Größe in 5^h 23^m Rectascension und 68^0 $48'$ südl. Declination, das andere 2^0 nördlicher in derselben Rectascension. Die Positive lassen sehr deutlich die spiralige Anordnung der Sterne und des Nebels, sowie ein dunkles, diesen Raum umgebendes Band erkennen, und eine noch längere als vierstündige Belichtung würde wahrscheinlich noch mehr Einzelheiten offenbaren. Einen ähnlichen Anblick bietet übrigens auch John Herschel's Zeichnung dar, obwohl dieselbe wieder wesentlich verschieden ist und merkwürdigerweise mit dem photographischen Bilde der kleinen Magelhaens'schen Wolke Aehnlichkeit hat, das an dem teleskopischen Nebel in der Nähe von 141 im Sternbild des Fuchses erinnert, der von seiner sonderbaren Gestalt den Namen des Dumbbell-Nebels erhalten hat.

Von dem Theil der Milchstraße um γ^2 im Schützen sind in Sydney durch mehr als vierstündige Belichtung drei Photographien erhalten worden, welche sehr gut mit einander übereinstimmen, aber von dem auf der Lick-Sternwarte erhaltenen abweichen. Die Ursache dieser Abweichungen ist noch nicht aufgeklärt. Ein am 1. Oktober 1890 in Sydney erhaltenes Negativ läßt bei Beobachtung mit der Lupe in diesem Theil der Milchstraße Einzelheiten erkennen, die gänzlich verschieden sind von dem, was man anderwärts beobachtet. „Es scheint", schreibt Russell, „als sehe man auf immer weiter und weiter zurück in die Unendlichkeit sich auf einander stützende Curven, gleich den Strudeln in einem unendlich complicirten Wirbel, bis sie in blassen, nebligen Lichtpunkten endigen . . . Es wäre unmöglich, in Worte zu kleiden, was die Photographie von der eigenthümlichen Structur zeigt, die man in diesem Theil der Milchstraße erblickt; man kann sagen, daß der allgemeine Charakter der Anordnung der Sterne in Curven und Ellipsen be-

steht und gänzlich verschieden ist von dem in Argo, Kreuz und Centaur gefundenen."

Bewegung planetarischer Nebel in der Gesichtslinie.[1]) — Durch Messung der Wellenlänge der hellsten bei einer Anzahl von planetarischen Nebeln vorkommenden Spectrallinien ist es dem Astronomen Keeler auf der Lick-Sternwarte gelungen, mit Sicherheit Bewegungen in der Gesichtslinie bei diesen Nebeln nachzuweisen. Es ist dies um so beachtenswerther, als man bis jetzt bei den planetarischen oder Gasnebeln noch keine Eigenbewegung beobachtet hat, woraus man den Schluß ziehen muß, daß diese Gebilde so ungeheuer weit von uns entfernt sind, daß sowohl ihre Bewegungen im Weltraume, als auch die Bewegung unseres Sonnensystems ihre scheinbaren Abstände von anderen Sternen für uns nicht ändern. Das Spectroskop aber giebt uns, dem Doppler'schen Princip entsprechend, Kunde von der Bewegung einer Lichtquelle in Richtung der Gesichtslinie, gleichgültig wie groß die Entfernung dieser Lichtquelle ist. Keeler's Messungen wurden mit Hilfe eines an dem großen Refractor der Lick-Sternwarte angebrachten Rowland'schen Gitters mit starker Dispersion ausgeführt und beziehen sich auf eine Linie von der Wellenlänge 500·6 $\mu\mu$, deren Ursprung noch unbekannt ist; sie liegt nahe dem Ende des von einer Magnesiumflamme erzeugten Bandes. Infolge dieses Umstandes war es nicht möglich, die Lage dieser Linie im Spectrum eines Nebels zu vergleichen mit ihrer Lage im Spectrum einer im Bezug zur Erde ruhenden Lichtquelle. Keeler nahm daher vorläufig als Normallage dieser Linie das arithmetische Mittel aus den bei den sämmtlichen untersuchten Nebeln erhaltenen Wellenlängen an und erhielt auf solche Weise die nachstehenden Geschwindigkeiten, deren Fehler ungefähr 4 km nicht überschreiten dürfte:

Bezeichnung des Nebels	Bewegung in der Secunde	Bezeichnung des Nebels	Bewegung in der Secunde
G. C. 4234 (Σ5)	— 17·1 km	G. C. 4510	— 1·7 km
G. C. 5851	— 10·2 "	G. C. 4514	+ 10·8 "
G. C. 4373	— 47·2 "	G. C. 4628	— 26·2 "
G. C. 4390 (Σ6)	+ 7·3 "	N. G. C. 7027	+ 25·6 "
N. G. C. 6790	+ 58·5 "	G. C. 4964	+ 2·3 "

1) Himmel u. Erde, Nov. 1890, S. 84.

Veränderliche Nebel. — Wie bei den Fixsternen, so dürfte auch bei den Nebeln die Photographie berufen sein, uns in zuverlässigster Weise von etwaigen Veränderungen der Helligkeit dieser Weltkörper Kunde zu geben. Auf diese Weise glaubt neuerdings der durch seine schönen Photographien des Andromeda-Nebels bekannte Astronom Isaac Roberts in Crowborough Hill in Sussex (vgl. dieses Jahrb. XXVI, S. 24) sichere Andeutungen von Veränderlichkeit im Kern dieses Nebels wahrgenommen zu haben.[1]) In der Zeit von 1885 bis 1890 hat derselbe ein Dutzend photographischer Abbildungen erhalten, und da zeigt sich nun auf drei Negativen, die im December 1890 mit Belichtungszeiten von 5, 15 und 60 Minuten gewonnen wurden, ein entschieden sternartiger Kern in dem Nebel, während andere mit kürzerer und längerer Belichtung erhaltene Negative keine Spur eines solchen Kernes zeigen.

Auf einen anderen wahrscheinlich veränderlichen Nebel hat neuerdings Bigourdan aufmerksam gemacht.[2]) Es ist dies der Nebel Nr. 1186 des „Neuen General-Katalogs", den Sir William Herschel 1785 entdeckte und Sir John Herschel 1831 beobachtete, während Lord Rosse ihn 1854 und 1864 vergeblich gesucht hat. Auch d'Arrest bekam ihn am 8. November 1863 nicht zu Gesicht trotz fleißigen Suchens unter den günstigsten atmosphärischen Bedingungen, und er glaubte deshalb, der Nebel sei überhaupt nicht vorhanden. Dagegen hat ihn Bigourdan am 31. Januar und 26. Februar 1891 wieder beobachtet an der von den beiden Herschel angegebenen Stelle:

Rectasc. $2^h\ 34^m\ 20^s$, Decl. $+ 42^0\ 10'$.

Es mag daran erinnert werden, daß die Zahl der Nebel, bei denen wir mit einiger Wahrscheinlichkeit auf Veränderlichkeit schließen dürfen, noch nicht sehr groß ist.

Zunächst gehört hierher der Nebel im Stier, Nr. 1555 des „Neuen General-Katalog's", den Hind am 11. October 1852 in

Rectasc. $4^h\ 13^m\ 49^s$, Decl. $+ 19^0\ 11{\cdot}4'$ für 1860,

in unmittelbarer Nähe des Veränderlichen F entdeckte, den dann auch Chacornac 1854 und Auwers 1858 sahen, der aber

1) Monthly Notices of the Roy. Astron. Soc. January 1891.
2) Comptes rendus T. CXII, p. 471.

1861 von Auwers, Schönfeld und d'Arrest und ebenso im Januar 1862 Leverrier, Chacornac und Secchi vergeblich gesucht wurde, während er Ende März 1862 in Pulkowa, allerdings nur schwach, wahrgenommen wurde, seitdem aber nicht wieder sichtbar gewesen zu sein scheint.

Auf einen anderen möglicherweise veränderlichen Nebel in

Rectasc. 3^h $20{\cdot}7^m$, Decl. + 30° 55′ für 1860

hat d'Arrest 1861 aufmerksam gemacht;

noch einen anderen glaubte Chacornac am 19. October 1855 in der Nähe des Sternes ζ im Stier bei einem Sternchen 11. Größe in

Rectasc. 5^h 28^m $35{\cdot}6^s$, Decl. + 27° 7′ 18″ für 1852

entdeckt zu haben. Als er nämlich in Marseille mit der Herstellung seines ekliptischen Atlasses beschäftigt war, beobachtete er den bezeichneten Stern vom 26. bis 31. Januar 1854, und weder damals, noch am 1. September und 17. Dezember in Paris konnte er eine Spur von Nebel an dem Stern erkennen, obwohl er mit einem 10zölligen Refractor beobachtete. Als er aber am 19. October 1855 seine Karte mit dem Himmel verglich, fand er das Sternchen mit einem schwachen Nebel umgeben, und denselben Anblick hatte er am 10. November 1855, sowie am 27. Januar 1856. Am 20. November aber und später wiederholt suchte er vergeblich nach dem Nebel, obwohl der Stern 11. Größe wie früher sichtbar war.

Merkwürdigerweise stehen diese Nebel alle drei im Sternbilde des Stieres.

Endlich hat noch Winnecke auf ein Paar Nebel in

Rectasc. 2^h 23^m 25^s, Decl. — 1° 43′ } für 1860
und „ 11 17 11, „ + 12 7 }

aufmerksam gemacht, die wahrscheinlich periodisch veränderlich sind.

Die Datumgrenze.

Im VII. Jahrgange dieses Jahrbuchs, S. 63, ist eine Darstellung der Linie des Datumwechsels veröffentlicht worden, der zufolge die Philippinen das amerikanische Datum haben. Die Grenzlinie, welche noch in der Breite von Neu-Seeland und ebenso wieder im Norden in der Beringstraße auf der Ostseite des Meridianes von 180° liegt, macht eine sehr starke

Ausbuchtung nach Westen: die Neuen Hebriden, Neu-Guinea, Celebes, Borneo, Formosa und die Japanischen Inseln bleiben westlich liegen, haben also asiatisches Datum (um einen Tag voraus), während die Carolinen und Marianen, sowie insbesondre die Philippinen auf der Ostseite liegen. Das letztere ist aber ein Irrthum, wie neuerdings der k. u. k. Fregatten-Capitän Jerolim Freiherr v. Benko nachgewiesen hat.[1]) Früher haben allerdings diese von den Spaniern von Amerika her besiedelten Inseln das amerikanische Datum gehabt; aber vielfache Unzuträglichkeiten im Geschäftsleben, namentlich im Verkehr mit Hongkong, veranlaßten die weltliche wie die kirchliche Behörde auf den Philippinen, auf Montag, den 30. December 1844 unmittelbar Mittwoch den 1. Januar 1845 folgen zu lassen. Seit 1. Januar 1845 liegt also die Datumgrenze östlich von den Philippinen. Nach v. Benko liegen auch die Marianen bestimmt, die Fidschiinseln und Carolinen aber höchst wahrscheinlich westlich von der Datumgrenze, die frühere starke Ausbuchtung der Grenzlinie nach Westen ist also gegenwärtig nicht mehr vorhanden; im südlichen Stillen Ocean, wo ein reger Verkehr mit Australien herrscht, scheint überall australische Zeit zu gelten, der genaue Verlauf der Datumgrenze ist aber hier nicht bekannt.

Astronomische Constanten.

Unter Berücksichtigung des Zusammenhanges zwischen den verschiedenen astronomischen Constanten und Benutzung des reichhaltigen Materiales, welches durch astronomische und geodätische Messungen, Bestimmungen der Schwerkraft, sowie der Ebbe- und Fluthbewegungen gewonnen worden ist, hat Prof. W. Harkneß von der Marine-Sternwarte der Vereinigten Staaten mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung die folgenden Zahlwerthe gefunden:[2])

Aequatorial-Halbmesser der Erde
3963·124 ± 0·078 engl. Meil.[3]) = 6377·925 ± 0·125 km,
Polar-Halbmesser der Erde
3949·922 ± 0·062 engl. Meil. = 6356·669 ± 0·100 km

1) v. Benko, das Datum auf den Philippinen. Wien 1890.
2) Nature XLIV, p. 115.
3) 1 engl. Meile = 1·609315 km.

Länge der Erdquadranten

$10001816 \pm 125{\cdot}1$ m,

Abplattung der Erde $1/300{\cdot}205 \pm 2{\cdot}964$,

Excentricität der Meridianellipse $0{\cdot}006\,651\,018$,

Mittlere Dichte der Erde $5{\cdot}576 \pm 0{\cdot}016$,

Mittlere Dichte der Erdoberfläche $2{\cdot}56 \pm 0{\cdot}16$,

Länge des Secundenpendels in der Breite φ

$39{\cdot}012540 + 0{\cdot}208268 \sin^2 \varphi$ Zoll engl. [1])

$= 99{\cdot}090066 + 0{\cdot}528991.\ \sin^2 \varphi$ cm,

Beschleunigung der Schwere

$32{\cdot}086528 + 0{\cdot}171293.\ \sin^2 \varphi$ Fuß engl.

$= 9{\cdot}779797 + 9{\cdot}052209.\ \sin^2$ m,

Länge des siderischen Jahres

365 Tage 6 Std. 9 Min. 9·314 Sec.

Länge des tropischen Jahres im Jahr t

365 Tg. 5 Std. 48 Min. 46·069 Sec. — $0{\cdot}53675 . \frac{t - 1850}{100}$ Sec.,

Länge des siderischen Monats

27 Tg. 7 Std. 43 Min. 11·524 Sec. — $0{\cdot}022671 . \frac{t - 1800}{100}$ Sec.,

Länge des synodischen Monats

29 Tg. 12 Std. 44 Min. 2·841 Sec. — $0{\cdot}026522 . \frac{t - 1800}{100}$ Sec.,

Länge des Sterntages 86164·09965 Sec. mittlere Zeit,

Verhältniß der mittleren Bewegungen von Sonne und Mond

0·074801329112,

Masse (in Theilen der Sonnenmasse = 1) des Planeten

Merkur . . .	1/8374672	$\pm$ 1765762,
Venus . . .	1/408968	$\pm$ 1874,
Erde	1/327214	$\pm$ 624,
Mars . . .	1/3093500	$\pm$ 3295,
Jupiter . . .	1/1047·55	$\pm$ 0·20,
Saturn . . .	1/3501·6	$\pm$ 0·78,
Uranus . . .	1/22600	$\pm$ 36,
Neptun . . .	1/18780	$\pm$ 300,

Masse des Mondes (in Theilen der Erdmasse = 1)

$1/81{\cdot}068 \pm 0{\cdot}238$,

1) 1 Fuß = 12 Zoll engl. = 0·3047945 m.

Constante der Sonnenparallaxe

$8{\cdot}80905'' \pm 0{\cdot}00567''$,

Mittlere Entfernung der Erde von der Sonne

92 796950 ± 59715 engl. Meil. = 14933952 ± 96100 km,

Excentricität der Erdbahn 0·016771049,

Mondungleichheit der Erde $6{\cdot}52294'' \pm 0{\cdot}01854''$,

Mondparallaxe $3422{\cdot}54216'' \pm 0{\cdot}12533''$,

Mittlere Entfernung des Mondes von der Erde

238854·75 ± 9·916 engl. Meil. = 384410·89 ± 15·958 km,

Excentricität der Mondbahn 0·054899720,

Neigung der Mondbahn $5^0\ 8'\ 43{\cdot}3546''$,

Mittlere Bewegungen des Mondknotens in $365\,^1/_4$ Tg.

$$-\ 19^0\ 21'\ 19{\cdot}6191'' + 0{\cdot}14136''.\frac{t - 1800}{100},$$

Parallaktische Ungleichheit des Mondes

$124{\cdot}95126'' \pm 0{\cdot}08197''$,

Constante der Luni-Solar-Präcession

$50{\cdot}35710'' \pm 0{\cdot}00349''$,

Constante der Nutation

$9{\cdot}22054'' \pm 0{\cdot}00859''$,

Constante der Aberration

$20{\cdot}45451'' \pm 0{\cdot}01258''$, [1])

Lichtgleichung (Zeit, welche das Licht zum Durchlaufen des mittleren Erdbahnhalbmessers gebraucht)

498·00595 Sec. ± 0·30834 Sec.,

Geschwindigkeit des Lichtes im leeren Raume

186337·00 ± 49·722 engl. Meil. = 299874·93 ± 80·018 km.

---

1) Loewy und Puiseux haben nach einer neuen Methode den Werth $20{\cdot}447'' \pm 0{\cdot}024''$ gefunden. Comptes rendus T. CXII, p. 1089.

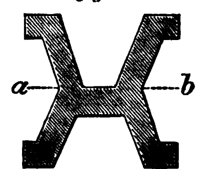
II.

Physik und Meteorologie.

Maaß- und Gewichtswesen.

Schon wiederholt ist in diesem Jahrbuche (IX. S. 189; XI. S. 81; XX. S. 98) der internationalen Organisation des Maaß- und Gewichtswesens gedacht und auch erwähnt worden, daß das internationale Maaß- und Gewichtsbüreau zu Sèvres mit der Herstellung der Prototypen für die internationalen Längen- und Gewichts- (Massen-) Einheiten beauftragt worden ist. Die im September vorigen Jahres in Paris zusammengetretene Generalconferenz des internationalen Maaß- und Gewichtscomités hat nun diese Prototypen als internationale Einheiten sanctioniert.[1])

Fig. 8.



Hiernach wird künftig das Meter als Längeneinheit dargestellt durch den Abstand, welcher bei der Temperatur des schmelzenden Eises zwischen den Mitten der Endstriche eines Stabes stattfindet, dessen Querschnitt Fig. 8 in natürlicher Größe zeigt. Derselbe besteht aus 9 Theilen Platin und 1 Th. Iridium und kommt an Festigkeit dem Stahl gleich. Die beiden Striche, welche das Meter begrenzen und neben denen beiderseits in Abständen von etwa 0·5 mm ein Hilfsstrich aufgetragen ist, befinden sich in der durch den Schwerpunkt des Querschnitts parallel zur Fußebene laufenden, in der Figur durch die Linie **ab** angedeuteten neutralen Ebene. Die Querschnittsform in Verbindung mit der Festigkeit des Materials

---

1) Ztschr. f. Instrumentenk. Aug. 1890, S. 296.

sichert den Stab nach allen Richtungen hin in hohem Grade gegen Durchbiegungen, während gleichzeitig die im Verhältniß zum Rauminhalt große Querschnittfläche dem Ausgleich der Temperatur des Maaßstabes mit der seiner Umgebung förderlich ist. Außerdem aber wird durch Verlegung der Striche in die verzerrungsfreie neutrale Schicht der Abstand der Endstriche bis auf eine völlig verschwindende Größe unabhängig von der an sich geringen Durchbiegung.

Von derselben Form und aus dem gleichen Material sind auch die Copien des Meters hergestellt worden, die als nationale Prototype dienen sollen. Dieselben sind bei Temperaturen von 0^0 bis 40^0 sehr genau mit ihm verglichen worden, und jede dieser Copien erhält vom internationalen Comité ein Certificat, welches die Gleichung des Stabes, d. h. seine Länge bei beliebiger Temperatur, angiebt innerhalb eines wahrscheinlichen Fehlers von 0·1 bis 0·2 μ ($1\,\mu = 0.001$ mm). Bei der Generalconferenz wurden die Copien nach dem Loose vertheilt und das deutsche Reich kam dabei in den Besitz des Stabes Nr. 18, dessen Gleichung lautet

$$\text{Urmaaß Nr. } 18 = 1\,\text{m} - 1{\cdot}0\,\mu + (8{\cdot}642\,T + 0{\cdot}001\,T^2)\,\mu \pm 0{\cdot}2\,\mu$$
$$= 1\,\text{m} - 1{\cdot}0\,\mu + (8{\cdot}591\,t + 0{\cdot}0017\,t^2)\,\mu \pm 0{\cdot}2\,\mu,$$

wo T die Temperatur nach der für den internationalen Maaß- und Gewichtsdienst als Normalscala angenommenen Scala des Wasserstoffthermometers, t aber dieselbe in Graden des Quecksilberthermometers Tonnelot, aus Hartglas, bedeutet.

Als Prototyp der Masseneinheit hat bisher das Kilogramm der französischen Archive gedient, ein Platincylinder von einer dem Durchmesser gleichen Höhe, also von kleinster Obe[illegible] fläche. Gegenwärtig aber bildet ein ebenso geformter Cylin[illegible] aus derselben Platin-Iridiumlegirung wie der Metermaaß[illegible] das internationale Prototyp des Kilogrammes. Auch da[illegible] sind eine Anzahl Copien als nationale Prototypen herge[illegible] worden, und es sind dieselben mit dem neuen internatio[illegible] Prototyp so genau verglichen worden, daß nach den d[illegible] ausgestellten Certificaten das Gewicht einer Copie mit [illegible] wahrscheinlichen Fehler von wenigen Tausendsteln eines [illegible] gramms angegeben werden kann, wenn Temperatur, atmo-

sphärischer Druck und andere Nebenumstände gehörig berücksichtigt werden.

Das deutsche Reich erhielt bei der Vertheilung das Urgewicht Nr. 18, dessen Volumen bei 0^0 46·403 ml (1 ml = 0·001 l) beträgt. Seine Dichte ist 24·5504, und der cubische Ausdehnungscoëfficient ist

$k = 10^{-9} (25707 + 8{\cdot}6\ t) = 10^{-9} (25859 + 6{\cdot}5\ T)$, wo t und T dieselbe Bedeutung wie oben haben.

Die Masse des Kilogramms ist gegeben durch die Gleichung

Urgewicht Nr. 22 = 1 kg + 0·053 mg ± 0·002 mg.

In geeigneten Zwischenzeiten, deren nähere Bestimmung der nächsten Conferenz des internationalen Comités vorbehalten bleibt, sollen die nationalen Prototypen mit den internationalen wieder verglichen werden, um die Beziehungen der ersteren zu den letzteren mit Sicherheit zu gewährleisten.

Aufbewahrung und Handhabung der deutschen Prototypen ist Sache der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission. Im Uebrigen sind die in den neuen Prototypen verkörperten Einheiten der Länge und der Masse so genau übereinstimmend mit den bisherigen, daß selbst die feinsten Maaßbestimmungen der Wissenschaft und Technik keinen Unterschied erkennen lassen.

Geostatik und Geodynamik.

Die Erfindung der Pendeluhren. — Im XV. Jahrg. dieses Jahrbuchs, S. 82, haben wir der Untersuchungen Gerland's über die Erfindung der Pendeluhr gedacht, welche zu dem Ergebnisse geführt haben, daß Galilei 1641 die Pendeluhr erfunden, Huyghens aber, ohne von Galilei's Erfindung zu wissen, dieselbe 1656 noch einmal gemacht habe. Von Galilei's Erfindung hat dessen Sohn Vincenzo Zeichnungen entworfen und Modelle gebaut, auch findet sich eine Abbildung in den Galilei'schen Manuscripten in der Bibliotheca Palatina. Nach einer Pause dieser Abbildung ist die Figur in Biedermann's „Bericht über die Ausstellung wissenschaftlicher Apparate in London" (Gruppe 11, Astronomie, Nr. 2282) hergestellt worden [1]. Bevor das Pendel zur Regu-

1) Die Palatina (im Vatican) ist a. a. O., Gerlands Angabe folgend (Wiedemann's Ann. Bd. IV, S. 598), irrthümlich nach Florenz verlegt worden.

lirung der Uhren benutzt wurde, hatte man Räderuhren, die anscheinend schon im frühen Mittelalter gebaut worden sind. Die Bewegung ging bei ihnen von einem Gewicht aus und wurde durch ein Räderwerk auf die Zeiger übertragen; ein Sperrrad ermöglichte das Aufziehen ohne Störung des Ganges, und als Regulator diente ein horizontal hin und her schwingender Wagebalken. Diese Regulirung war indessen eine sehr mangelhafte und der Versuch des Nürnberger Patriziers Walther, eine Gewichtsuhr zu seinen astronomischen Beobachtungen zu benutzen (um 1484), lieferte nur unbefriedigende Ergebnisse.

Die Frage nach der ersten Verwendung des Pendels zur Regulirung der Uhren ist nun aufs neue wieder angeregt worden durch einen Fund, den Dr. Veltmann im vorigen Jahre im Königlichen Staatsarchiv in Osnabrück gemacht hat.[1]) Es handelt sich um ein Manuscript mit der Schilderung einer Uhr am Osnabrücker Dom, die ähnlich wie andere ältere Uhren Sonne, Mond und Sterne und noch verschiedene Figuren in Bewegung setzte. Im Jahre 1626 war das Kunstwerk noch in gutem Stande, aber bereits 1647 stand es still, „weil schon damals der Mann, der es allein zu regieren verstanden hatte, gestorben war.“ Auch gegen 1662 war es noch nicht wieder in Gang gebracht und wahrscheinlich ist es bald darauf entfernt worden. Das von Dr. Veltmann entdeckte Manuscript ist von dem Verfertiger dieser Uhr, dem Vicar am Dom zu Osnabrück Jost Bodeker (oder Jobst Bödeker) von Wartbergh (dem heutigen Warburg in Westfalen) im Jahre 1587 selbst geschrieben. Derselbe legt großes Gewicht darauf, daß seine Uhr ohne die gewöhnliche Vorrichtung zur Regulirung, ohne „Unrast“ (Unruhe), wie er sich ausdrückt, in Gang erhalten werde. „Und ist solche Invention,“ schreibt er, „und von mir erfunden kunststuck nicht der geringsten eine. Dan für meine person ich die tage meines lebens nicht gesehen, noch gehorrt habe, das einiger meister gewesen sey, der ein uhrwerk ohne unrast hab machen konnen.“ Worin die Erfin-

1) Veltmann, „Handschriftliche Aufzeichnungen über einige jetzt verschwundene Uhrwerke der Stadt Osnabrück“ im XV. Bd. der Mittheilungen des historischen Vereins zu Osnabrück.

dung Bodekers bestanden, ist leider nicht ganz klar zu ersehen. Er behandelt dieselbe allerdings in einem besonderen Abschnitt: „Der gulden stern oben im Cronament; uhrwerk sonder unrast,“ und giebt dort folgende Charakteristik: „Und kan derselbige guldene Stern mit seinem schnellen umblauffen tag, zeitt und stunden verwaren und also ebenso wol das gantze Astronomische werck regieren und ein ider stuck nach seiner gelegenheitt und ordnung mit seinem lauffen umbziehen und bewegen nicht mehr oder weniger, gleichwie der unrast mit seiner umbher swebung.“ Aus dieser Beschreibung hat man geschlossen, daß der „gulden Stern“ wohl am Ende eines Drahtes oder dergleichen befestigt gewesen sei, daß also Bodeker's Erfindung in einem Centrifugalpendel bestanden, das bei seinem Umlauf eine verticale Achse bewegt und das ganze Werk getrieben habe. Wenn diese Auffassung richtig ist, was allerdings noch nicht feststeht, so würde dem Osnabrücker Domvicar ohne Zweifel die Ehre zukommen, zuerst ein Pendel an der Uhr angebracht zu haben, zumal da er Modell und Zeichnung seiner Erfindung den Domherrn bereits im Jahr 1578 im Capitelsaal vorgelegt hat, also fünf Jahr vor Entdeckung des Isochronismus der Pendelschwingungen durch Galilei.

Das Centrifugalpendel ist bekanntlich schon im vorigen Jahrhundert von Watt bei seiner Niederdruck-Dampfmaschine verwendet worden, zur Regulirung der Uhren hat es in diesem Jahrhundert zuerst 1804 der Uhrmacher Pfaffius benutzt.

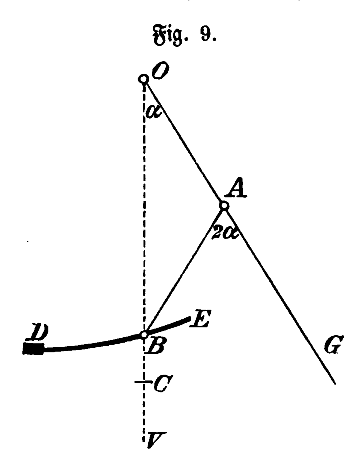
Phillips' isochrones Pendel.[1]) — Die Schwingungen eines Pendels sind bekanntlich nicht völlig isochron, sie gehen vielmehr um so langsamer von statten, je größer die Schwingungsweite ist. Bei Gewichtsuhren ist dies ohne Nachtheil, weil hier die Schwingungsweite sich nicht merklich ändert; anders aber liegt die Sache, wenn der Motor der Uhr eine Feder ist oder wenn das Pendel frei schwingt. Es sind verschiedene Versuche gemacht worden, diesen Uebelstand zu beseitigen, also die Schwingungsdauer unabhängig von der Größe der Schwingungen zu machen. Die Anordnung, welche der verstorbene Pariser Akademiker Phillips zu diesem Zwecke angegeben und die nach dem Zeugniß von Wolf sich bei den auf

1) Comptes rendus T. CXII, p. 178.

der Pariser Sternwarte angestellten Versuchen gut bewährt hat, ist aus der schematischen Fig. 9 ersichtlich.

OG sei die momentane Lage der Pendelstange, G der Schwerpunkt, durch O gehe rechtwinklig zur Ebene der Zeichnung die Drehungsachse des Pendels. Ferner ist DBE eine kleine, in D festgeklemmte Feder, die aus einer Stahllamelle von rechteckigem Querschnitt bestehen kann; bei D ist die Tangente derselben horizontal und rechtwinklig zu der Achse durch O, das freie Ende E aber ragt ein Wenig über die Verticallinie OV. Diese Feder ist mit der Pendelstange verbunden durch eine möglichst leichte Lenkstange AB, welche drehbar befestigt ist einestheils in A an der Pendelstange, anderntheils an demjenigen Punkte B der Feder, der sich in der Gleichgewichtslage des Pendels in C auf den Verticalen OV befindet, so daß OC = OA + AB ist. Außerdem ist OA = AB. Die nutzbare Länge DB der Feder und ihre Spannung in der Gleichgewichtslage lassen sich reguliren.

Fig. 9.



Die von Phillips gegebene Theorie liefert für die Dauer einer einfachen Schwingung in Secunden den Werth

$$T = \sqrt{\frac{A}{Pa + 2 R\varphi}},$$

wo A das Trägheitsmoment des Pendels, P sein Gewicht, a = OG, R = OA = AB und φ die Spannung der Feder in der Gleichgewichtslage ist.

Bei Versuchen mit einem Pendel ohne Feder und Lenkstange, die bei 6·5 und 6° Temperatur vom 13. bis 17. Januar 1887 angestellt wurden, betrug bei 2° Ausschlag der mittlere tägliche Gang — 46·97 Secunden, d. h. das Pendel ging soviel nach, bei einem Ausschlag von 1° (17. bis 24. Februar 1887, Tempera-

tur 6, 6·5 und 7°) war derselbe — 41·65 Secunden, und als man vom 24. bis 28. Februar das Pendel wieder mit 2° Ausschlag schwingen ließ, ergab sich ein mittler täglicher Gang von — 47·67 Secunden. Es zeigte sich also hier sehr deutlich der Einfluß des Ausschlagwinkels.

Aeltere Versuche mit demselben Pendel unter Anwendung einer Feder von 0·50 mm Dicke, 0·005 m Breite und 0·1085 m nutzbarer Länge bei merklich constanter Temperatur gaben in der Zeit von 26. bis 30. Juni 1886 bei 1° Ausschlag einen mittleren täglichen Gang von — 33·36 Secunden, vom 1. bis 20. Juli bei 2° Ausschlag einen mittleren täglichen Gang von — 33·38 Secunden und vom 20. bis 23. Juli wieder bei 1° Ausschlag einen solchen von — 33·17 Secunden.

Der Mittelwerth für den täglichen Gang bei dem kleineren Ausschlag betrug sonach — 33·26, derjenige für 2° dagegen — 33·38 Secunden, der Unterschied war also nur ganz gering.

Hydrostatik und Hydrodynamik.

Die Zusammendrückbarkeit von Oelen und Colloiden ist von G. de Metz in Odessa nach Jamins Methode mit einem etwas abgeänderten Piezometer untersucht worden. Um seine Ergebnisse mit älteren Bestimmungen, insbesondere mit denen von Grassi (1851) vergleichen zu können, hat er auch den Compressibilitäts-Coëfficienten $\varkappa$ für Wasser ermittelt und für denselben bei der Temperatur von 12·58° C den Werth

$$\varkappa = 0{\cdot}00004743$$

gefunden, d. h. durch den Druck einer Atmosphäre wird das Volumen des Wassers um den genannten Bruchtheil (ungefähr $^1/_{21084}$) vermindert. Diese Zahl ist in guter Uebereinstimmung mit den folgenden drei auf dieselbe Temperatur bezüglichen älteren Angaben:

Grassi	0·000047 49
Amaury u. Descamps (1869)	46 19
Röntgen u. Schneider (1888)	47 35

Die Resultate, welche sich für Oele und Colloide ergaben, sind in folgender Tabelle angegeben:

Substanz	Spec. Gew.		$\varkappa$	Temperatur
Ricinusöl	0·963 bei	18·6°	0·000047234	14·94°
Leinöl	0·928	22·5	51825	14·78
Leberthran	0·925	18·3	53404	14·82
Mandelöl (süßes)	0·914	22·5	53473	14·75
Olivenöl mit 5·5 Proc. flüss.	0·908	18·3	54476	14·75
" " 6·9 " Paraff.	—	—	54788	14·91
Olivenöl	0·914	16·8	56266	14·78
Olivenöl mit Benzol	—	—	64496	14·77
Nichtgelatinirender Leim	1·053	14·8	44337	12·18
Gummi arab. in Wasser	1·041	14·0	44593	14·84
Gelatinirender Leim	1·005	18·2	48488	11·67
Canadabalsam in Benzol	0·950	15·0	57205	14·90
Collodium Duplex	0·807	15·0	97433	14·85
Flüssiges Paraffin	0·860	17·0	62685	14·84
Benzol, krystallisirbar	0·882	18·2	74690	14·77
Wasser, destillirt	1·000	15·0	47430	12·58
Glycerin	1·245	16·5	22128	14·92
Metaphosphorsäure in Wasser	1·545	13·5	19663	14·68
Zucker in Wasser	1·350	13·5	20827	14·80
Natronwasserglas	1·345	14·5	25509	14·64

Diese Zahlen sind Mittelwerthe aus mehreren Beobachtungen; insbesondere hat de Metz auf den Unterschied im Werthe des Coëfficienten $\varkappa$ aufmerksam gemacht, jenachdem man denselben aus der Volumenverminderung bei Steigerung des Druckes von 1 auf 10 Atmosphären oder aus der Ausdehnung bei Verminderung des Druckes von 10 bis auf 1 Atmosphäre ableitet. Der erstere Werth $\varkappa_1$ ist in der Regel größer als der letztere, was vielleicht geringen Temperaturänderungen zuzuschreiben ist. Auch die Deformationszeit spielt eine Rolle, wie die nachstehenden auf Benzol bezüglichen Zahlen darthun:

1. bei stationärem Druck . . . . . . $\varkappa = 0{\cdot}00007598$
2. " rasch zunehmendem Druck . . 7075
3. " rasch fallendem Druck 6789
4. " mittelmäßig fallendem Druck 6931.

Die Versuche mit Mischungen von Benzol mit Olivenöl und von Benzol mit flüssigem Paraffin ergaben ferner, daß man den Compressibilitäts-Coëfficienten eines Gemenges nicht immer (nach der Methode der Mischungsrechnung) aus den Coëfficienten ihrer einzelnen Theile berechnen kann.

Bei der Untersuchung einer zweiprocentigen Gelatinelösung

in Wasser, welche bei der Zimmertemperatur erstarrte, ergab sich eine allmähliche Abnahme des Compressibilitäts-Coëfficienten. Es war nämlich

am 5. Januar 1889 $\varkappa_1 = 0{\cdot}00005142$, $\varkappa_2 = 0{\cdot}00005107$
3 Stunden später $\varkappa_1 =$ 4973, $\varkappa_2 =$ 4945
am 7. Januar 1889 $\varkappa_1 =$ 4844, $\varkappa_2 =$ 4853.

Die Elasticität nahm also hier zu. Diese Zunahme der Elasticität bei Gelatine und Fischleim hat Brewster schon 1815 erwähnt.

Oberflächenspannung der Flüssigkeiten.[1]) — Die Vorstellung, daß an den Flüssigkeitsoberflächen eigenthümliche Spannungsverhältnisse herrschen, findet sich schon in den Schriften von Descartes und Rumford, ihre allgemeine Annahme aber verdanken wir Plateau. Seine Beobachtungen bezogen sich auf das Verhalten einer Magnetnadel, die sich frei auf einer Spitze drehen konnte in einem Glascylinder. Dieselbe wurde auf die Oberfläche der Flüssigkeit herabgelassen und durch einen starken Magneten um 90° aus ihrer Ruhelage abgelenkt. Nachdem alles zur Ruhe gekommen, wurde der Magnet rasch entfernt und Plateau beobachtete nun die Zeit, welche die Nadel brauchte, um in ihre Ruhelage zurückzukehren. Die Versuche wurden auf doppelte Art geändert: einmal durch Uebergang von einer Flüssigkeit zu einer andern, z. B. von Wasser zu Alkohol, sodann durch Aenderung des Flüssigkeitsspiegels gegen die Nadel; es wurden mit jeder Flüssigkeit Versuche angestellt, bei denen die Nadel nur an ihrer Unterseite benetzt wurde, und solche, bei denen sie vollständig in mäßige Tiefe eingetaucht war. Die Vergleichung der Zeiten in beiden Fällen ergab eine merkwürdige Abhängigkeit von der Natur der Flüssigkeiten.

Bei Wasser und den meisten wässrigen Lösungen gebrauchte die Nadel an der Oberfläche etwa doppelt so viel Zeit zur Rückkehr als im Innern der Flüssigkeit.

Bei den Flüssigkeiten einer zweiten Kategorie dagegen, zu der Alkohol, Aether, Oel, Terpentin u. s. w. gehören, gebrauchte sie an der Oberfläche nur halb soviel Zeit als im Innern.

---

1) Lord Rayleigh, „On the superficial viscosity of water", vorgelesen in der Royal Society am 5. Juni 1890. Nature XLII, p. 282.

Von den Flüssigkeiten einer dritten Kategorie, die sich zu Kugeln ausblasen lassen, verhielt sich ein Theil, namentlich Seifenwasser, wie destillirtes Wasser, also entsprechend der ersten Kategorie, während dagegen Eiweiß und namentlich Saponinlösungen einen auffallend großen Widerstand an der Oberfläche zeigten.

Die Plateau'schen Ergebnisse lassen die Frage offen, ob die eigenthümliche Wirkung auf die Nadel einer besonderen Zähigkeit (Viscosität) der Oberfläche zugeschrieben werden muß, welche der gewöhnlichen inneren Zähigkeit analog ist, die beim Durchgang durch Capillarröhren sich geltend macht. Diese Frage hat Marangoni zu erledigen gesucht,[1]) und er ist zu dem Schlusse gelangt, daß die von Plateau beobachteten Erscheinungen die Wirkungen schon bekannter Ursachen sind. Bei Wasser und anderen Flüssigkeiten der ersten Kategorie hält er den der Nadel geleisteten Widerstand für eine Folge der Deformation des Meniscus infolge der Berührung der beiden Seiten der Nadel mit der Flüssigkeitsoberfläche. Lord Rayleigh hält dies nicht für richtig, da eine Deformation des Meniscus infolge der Trägheit keinen Verlust an Energie und keinen Widerstand gegen die Bewegung mit sich bringt. Dagegen pflichtet derselbe einer anderen Ansicht Marangonis bei, daß nämlich manche Flüssigkeiten, insbesondere die von Plateaus dritter Kategorie mit einem oberflächlichen Häutchen überzogen sind und daß sie diesem ihre große Oberflächenspannung verdanken. Nach den Beobachtungen von Dupré und Rayleigh, welche auch der Theorie von Willard Gibbs entsprechen, kann die Existenz dieses Häutchens nicht mehr bezweifelt werden, dessen Wirkungsweise Marangoni folgendermaßen schildert: „Die Oberfläche einer mit einem Häutchen bedeckten Flüssigkeit besitzt zwei Oberflächenspannungen: die erste, welche schwächer und fortwährend wirksam ist, rührt von dem Häutchen her, die zweite ist im latenten Zustande und wird erst wirksam, wenn das Häutchen zerrissen wird. Da die letztere Spannung größer ist als die erste, so folgt daraus, daß jede Kraft, welche das Oberflächenhäutchen auf einer Flüssigkeit zu zerreißen strebt, einem Widerstand begegnet, dessen Größe wächst mit dem Unterschied der Spannungen

1) Nuovo Cimento, Ser. 2, Vols. V. VI (1872); Ser. 3, Vol. III (1878).

zwischen der Flüssigkeit und dem Häutchen." Bei Plateaus Experiment sucht die vorangehende Seite der Nadel die oberflächliche Verunreinigung zu verdichten, die andere Seite aber sie zu verdünnen; die Spannung auf der Vorderseite ist daher kleiner als auf der Rückseite und es tritt also eine Kraft in Wirkung, welche die Nadel zum Stillstand zu bringen sucht. Auf einer reinen Oberfläche könnte eine solche Wirkung gar nicht oder höchstens in untergeordnetem Grade infolge von Temperaturunterschieden eintreten.

Ein wichtiger Unterschied, den Gibbs näher erörtert hat, besteht darin, ob die Verunreinigung, welche die Spannungserscheinungen hervorruft, nur eine zufällige ist oder ob sie aus der Flüssigkeit selbst durch chemische oder Capillarkräfte abgeschieden ist. In dem letzteren Falle, welcher bei Seifen- und Kampherlösung eintritt, können die Wechsel in der Spannung, welche einer Ausdehnung oder Zusammenziehung der Oberfläche folgen, von sehr kurzer Dauer sein, während bei Verunreinigung der Oberfläche mit einem unlösbaren Fetthäutchen diese Spannungswechsel dauernd werden.

Ob aber die von Plateau auf der Oberfläche von destillirtem Wasser beobachteten Erscheinungen von einer Verunreinigung herrühren oder nicht, konnte noch zweifelhaft erscheinen. Oberbeck, welcher ähnliche Versuche wie Plateau anstellte, kam zu dem Ergebnisse: „Wir müssen daher schließen, entweder daß der freien Wasseroberfläche ein recht bedeutender Oberflächenwiderstand zukommt, oder daß eine reine Wasseroberfläche in Berührung mit der Luft überhaupt nicht existirt."[1])

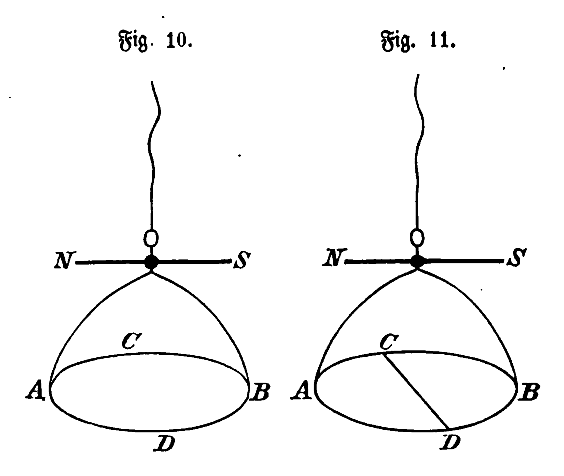
Wenn man die Frage nach dem Ursprung der Oberflächenspannung vorläufig bei Seite läßt, und nur ihren Charakter betrachtet, so ist klar, daß die Oberfläche einer doppelten Deformation fähig ist, einer Verdichtung (oder Verdünnung) und einer Scherung (Schubwirkung). Welche von beiden bewirkt nun den eigenthümlichen Widerstand. Der Beantwortung dieser Frage hat sich schon Marangoni genähert, indem er Plateau's Nadel durch eine kreisförmige Scheibe ersetzte, welche er auf der Flüssigkeit rotiren ließ. Es stellte sich dann kein Unterschied zwischen den Flüssigkeiten der beiden ersten Kategorien heraus.

---

1) Wiedemann's Ann. Bd. XI (1880), S. 650.

Auf noch andere Weise hat Lord Rayleigh die Frage zu entscheiden versucht. Er hat den Contact mit der Wasserfläche auf einen dünnen Kupferdraht reducirt, der in Form eines Kreises ABCD von 2 Zoll Durchmesser gebogen frei drehbar an einem feinen Seidenfaden hängt (Fig. 10). Oben ist mit Wachs eine Magnetnadel befestigt. Der Ring wird auf die Wasseroberfläche in einem flachen Gefäß herabgelassen; diese wird, wenn sie zur Ruhe gekommen, mit feinem Schwefel bestäubt, und alsdann setzt man den Ring durch Annäherung eines Magneten plötzlich in Rotation. Dabei läßt sich an dem Schwefelstaub deutlich erkennen, daß die Fläche

Fig. 10. Fig. 11.



im Innern des Ringes nicht an der Rotation theilnimmt. Dies ändert sich aber, wenn man dem Drahtringe noch einen Durchmesser CD (Fig. 11) von demselben Drahte giebt: Die eingeschlossene Oberfläche mit dem Schwefelstaube nimmt dann theil an der Rotation. Es ergiebt sich daraus, daß der Widerstand der Wasserfläche nicht gegen Scherung, sondern gegen Ausdehnung oder Zusammendrückung gerichtet ist, sowie man es erwarten muß, wenn dieser Widerstand auf eine oberflächliche Verunreinigung zurückzuführen ist, denn eine scherende Bewegung ändert die Dichte einer solchen Verunreinigung nicht.

Was die Flüssigkeiten der dritten Kategorie anlangt, so reicht eine ganz geringe Menge Saponin hin, die Oberfläche beinahe fest zu machen, und bei dem Versuche mit dem einfachen Ringe wird die ganze Innenfläche mit herumgeführt. Eine ähnliche Wirkung, jedoch in geringerem Grade, äußert auch Gelatine.

In der Ueberzeugung, daß die von Plateau bei destillirtem Wasser beobachteten Erscheinungen nur in einer Verunreinigung der Oberfläche durch eine dünne Fettschicht ihre Ursache haben, ist Lord Rayleigh besonders durch einen Versuch von Quincke bestärkt worden. Ein Wassertropfen breitet sich wie bekannt nicht auf Quecksilber aus; Quincke hat aber gefunden, daß es möglich ist, das Quecksilber derart zu behandeln, daß das Wasser sich auf demselben ausbreitet.[1] Der Versuch erfordert aber so außerordentliche Vorsichtsmaaßregeln, wenn er gelingen soll, daß Lord Rayleigh glaubt, die Ausbreitung des Wassers auf Quecksilber sei wohl außerhalb des Quincke'schen Laboratoriums nicht beobachtet worden.

Der wirkliche Nachweis aber dafür, daß die Plateauschen Erscheinungen auf destillirtem Wasser nur von einer oberflächlichen Verunreinigung herrühren und daß die Wasseroberfläche ohne solche keine Zähigkeit besitzt, gelang Lord Rayleigh mit Hilfe eines von Aitken angegebenen Verfahrens. Derselbe hat nämlich beobachtet, daß wenn ein leichter Luftstrom vertical abwärts auf eine bestäubte Wasserfläche gerichtet wird, der Staub rings um die Stelle des Auftreffens weggetrieben wird. Lord Rayleigh wiederholte nun Plateau's Versuche mit einer Nadel von 10 cm Länge, 7 mm Breite in der Mitte und ungefähr 0·3 mm Dicke, die er in einer Höhe von 2 1/2 cm über dem Boden des Gefäßes aufhing. Das Wassergefäß war kreisförmig, von 11 cm Durchmesser und 6 cm Tiefe, und an dasselbe stieß, durch einen Schieber getrennt, ein rechteckiger Trog von ungefähr 2 1/2 cm Breite und 20 cm Länge. Bei geöffnetem Schieber wurde nun der Luftstrom eines Gebläses, ein Wenig abwärts geneigt, gegen die Oberfläche des Wassers in dem runden Gefäß gerichtet, so daß die Oberflächenschicht in den Trog getrieben wurde; wenn die Oberfläche auf

1) Poggend. Ann. Bd. 139 (1870), S. 66.

diese Weise fast gereinigt war, so wurde der Prozeß durch schwaches Erwärmen des Gefäßes noch beschleunigt. Die Erwartung, durch Schließen des Schiebers die Wiederkehr des Fetthäutchens auf der Oberfläche des Wassers zu verhindern, ging nicht in Erfüllung, der Luftstrom mußte während der Versuche dauernd unterhalten werden. Das Ergebniß der Versuche war nun dieses, daß auf der nicht gereinigten Oberfläche die aus ihrer Gleichgewichtslage abgelenkte Magnetnadel zur Rückkehr in diese Lage doppelt soviel Zeit brauchte, als im Innern der Flüssigkeit, daß aber dieser Unterschied um so mehr verschwand, je reiner die Oberfläche war, und daß er schließlich hier etwas geringer wurde als im Innern.

Den Ursprung der Oberflächenverunreinigung aufzufinden ist Lord Rayleigh nicht gelungen.

Während die Ausbreitung einer Flüssigkeit auf einer anderen schon mehrfach studirt und in ihren einzelnen Phasen beschrieben worden ist, scheint man die Frage, „bis zu welcher Dicke ein auf einer anderen Flüssigkeit sich ausbreitender Tropfen abnimmt, noch nicht behandelt zu haben, obgleich deren Beantwortung schon deshalb nicht ohne Bedeutung ist, weil sie einen Schluß auf die Wirkungsweise der Molekularkräfte gestattet. Es hat deshalb L. Sohncke einige Versuche über die Ausbreitung von Olivenöl und Rüböl auf Wasser angestellt, um die

schließliche Dicke eines auf Wasser sich ausbreitenden Oeltropfens zu ermitteln.[1]) Was zunächst den Vorgang der Ausbreitung anlangt, so beginnt in dem Augenblicke, wo man das am Ende eines Drahtes hängende, sehr kleine Oeltröpfchen mit der Wasserfläche in Berührung bringt, eine sehr rasche Ausbreitung des Oeles zu einer kreisförmigen scheibenähnlichen Haut, welche namentlich in den inneren Theilen lebhafte Interferenzfarben zeigt. Innerhalb eines kleinen Bruchtheiles einer Secunde hat das Häutchen einen Halbmesser von mehreren Centimetern erlangt, ist dabei gleichmäßig bläulichgrau geworden und zerfällt sofort in sehr viele, sehr kleine Tröpfchen oder Scheibchen, welche noch kurze Zeit die centrifugale Bewegung beibehalten. Doch geht der Vorgang nur bei Anwendung der allerkleinsten Tröpfchen so wie hier geschil-

1) Wiedemanns Ann. Bd. 40, S. 345.

dert von statten. Ist die Wasserschale nicht groß genug für den angewandten Tropfen, so erfolgt die Ausbreitung langsamer, auch tritt nicht sofort die Zerreißung ein; wenn dagegen die Wasserschale zu groß ist, so geht die Ausbreitung so rasch von statten, daß der Moment des Zerreißens kaum mehr zu beobachten ist. Hat aber die Wasserschale die geeignete Größe für das angewandte Tröpfchen, so ist die Oelscheibe unmittelbar vor dem Zerfall ihrer ganzen Ausdehnung nach gleichmäßig bläulich-grau gefärbt und der Zerfall geschieht merklich gleichzeitig in allen möglichen Entfernungen vom Centrum. Sohncke schließt hieraus, daß dann unmittelbar vor dem Zerfall die Oelscheibe überall dieselbe Dicke hat, und wenn man das Gewicht der sich ausbreitenden Oelmenge, ihr specifisches Gewicht und den Durchmesser der Scheibe kennt, so kann man die Dicke der Oelschicht berechnen. Wenn Quincke aus der Gesammtheit der Erscheinungen bei Ausbreitung von Oel auf Wasser den Schluß zieht, „daß Oel in Berührung mit Wasser durch Auflösung oder chemische Verbindung (vielleicht unter Mitwirkung der atmosphärischen Luft) eine Aenderung erfährt", so glaubt Sohncke, daß dieser Vorgang, wenn er wirklich stattfinden sollte, in der überaus kurzen Zeit der Tropfenausbreitung schwerlich einen Einfluß auf die Dicke der Oelscheibe hat äußern können. Er hat daher hierauf keine Rücksicht genommen. Das Gewicht des sich ausbreitenden Oeles wurde bestimmt durch Wägung des Drahtes mit dem Oeltropfen vor und nach dessen Berührung mit der Wasserfläche; das specifische Gewicht bei der Temperatur des Wassers (8 bis 9° C.) betrug beim Olivenöl 0·928, beim Rüböl 0·9162. Zur (etwas unsicheren) Ermittelung des Scheibenradius diente ein auf dem Boden der flachen, nur 1 bis 2 cm hoch mit Wasser gefüllten Schale liegender Porzellanmaßstab mit Millimetertheilung.

Als Mittelwerth für die Dicke der Oelscheibe im Augenblicke des Zerfallens erhielt Sohncke bei Olivenöl (unter Ausschluß einiger weniger zuverlässigen Versuche)

$$113{\cdot}6 \pm 9{\cdot}02\ \mu\mu$$

und bei Rüböl

$$93{\cdot}6 \pm 6{\cdot}82\ \mu\mu.$$

Sohncke knüpft an diese Ergebnisse noch einige Be-

merkungen über die **Wirkungsweite der Molekularkräfte.** Bedeutet der Radius ϱ der Wirkungssphäre einer Molekel diejenige Entfernung, innerhalb deren die von dieser Molekel ausgehende Wirkung auf andere Molekeln noch merklich ist, so werden alle Molekeln einer Flüssigkeit, die von der Oberfläche um weniger als ϱ abstehen, vom Innern der Flüssigkeit her anders beeinflußt als von der anderen Seite. Die Gesammtheit dieser Theilchen bildet die Oberflächenhaut, welche sich in ihrem physikalischen Verhalten von der inneren Flüssigkeit unterscheidet. So lange nun bei der Ausbreitung eines Tropfens die Scheibendicke d noch größer ist als 2ϱ, d. h. solange zwischen den beiden Oberflächenhäuten noch innere Flüssigkeit vorhanden ist, giebt es keinen Grund zum gleichmäßigen Zerfall der Scheibe. Als **obere Grenze** für die **Wirkungsweite** ergiebt sich daher die **halbe Zerreißungsdicke**, d. i. 56·8 $\mu\mu$ für Olivenöl, 46·8 $\mu\mu$ für Rüböl, erstere Zahl übereinstimmend mit **Plateau's** Werth 56·75 $\mu\mu$ für Glycerinflüssigkeit.

Physikalische Eigenschaften der Schwimmblase der Fische. — Chemische Reactionen in Flüssigkeiten gehen nicht überall von statten, vielmehr giebt es unter gewissen Bedingungen in der Flüssigkeit reactions- „todte Räume", wie **Oscar Liebreich** nachgewiesen hat. Aus früheren Versuchen ergab sich, daß diese todten Räume in der Oberflächenschicht der Flüssigkeit, sowie auch in der Nähe der Gefäßwände auftreten, und zwar in um so höheren Grade, je größer die Fläche der Wand oder der Oberfläche im Verhältniß zum Volumen der eingeschlossenen Flüssigkeit ist, am stärksten also in Capillarräumen. Auch hat sich ergeben, daß diese todten Räume weder durch die Verdampfung an der Oberfläche, noch durch Dichtigkeitsunterschiede, noch durch eine chemische Einwirkung der Gefäßwände veranlaßt werden. **Liebreich** hielt es daher für wahrscheinlich, daß für die Bildung todter Räume die physikalische Beschaffenheit der die Flüssigkeit begränzenden Wandflächen und der freien Oberfläche der Flüssigkeit maßgebend ist.

Zur Prüfung dieser Vermuthung hat **Liebreich** eine große Reihe von Versuchen in der Weise angestellt,[1]) daß er

1) Sitzungsber. der Berliner Akad. d. W. 1890, S. 1239.

theils feste Körper, theils gefärbte Flüssigkeitsstrahlen aus dem Innern der Flüssigkeit langsam gegen die Oberfläche aufsteigen ließ. Es ergab sich dabei, daß Schwimmer, sowie die bekannten Cartesianischen Taucher in einem gewissen Abstande unter der Oberfläche zum Stillstande kamen und die Oberflächenschicht nur bei stärkerem Auftriebe zu durchbrechen vermochten, und gefärbte Lösungen, welche in der Flüssigkeit emporstiegen, breiteten sich unter der Oberflächenschicht aus und wurden nach abwärts umgebogen. Aus diesen Wahrnehmungen zieht Liebreich den Schluß, daß die Flüssigkeitsoberfläche einem festen oder flüssigen Körper, der sich gegen dieselbe bewegt, einen ähnlichen Widerstand entgegensetzt, wie eine feste Wand. In der Nähe der Oberfläche muß also eine geringere Beweglichkeit der Theilchen stattfinden, ganz ebenso wie es in der Nähe einer festen Wand der Fall ist. Da diese Behinderung der Bewegung die Molekeln trifft, welche der chemischen Umsetzung unterliegen, so erklärt sich hieraus das Auftreten todter Räume.

Das hydrostatische Verhalten des „Cartesianischen Tauchers" hat nun Liebreich zu einer neuen Auffassung von der Bedeutung und der Wirkungsweise der Schwimmblase der Fische geführt. [1])

Diese Cartesianischen Taucher sind bekanntlich Schwimmer aus Glas, welche unten eine kleine Oeffnung haben und zum Theil mit Wasser, zum Theil mit Luft gefüllt sind. Ist das specifische Gewicht des Schwimmers und der eingeschlossenen Luft zusammen kleiner als Eins, so schwimmt der Taucher, beträgt dasselbe mehr als Eins, so sinkt er unter, und ist es gleich Eins, so schwebt er an jeder Stelle des Wassers. Das specifische Gewicht des Systemes hängt aber ab von dem veränderlichen Volumen der in ihm eingeschlossenen Luft und kann durch Verdichtung erhöht, durch Nachlassen des Druckes vermindert werden. Ist das Gefäß, in welchem der Taucher schwimmt, durch eine Gummimembran geschlossen, so wird durch einen Druck auf die letztere der Luftdruck über dem Wasser erhöht, es dringt etwas Wasser in den Körper des Schwim-

1) Liebreich, „Betrachtungen über die physikalische Eigenschaft der Schwimmblase der Fische" in Du Bois-Reymond's Archiv für Physiologie, 1890, Supplementband, S. 142. Auszug in der „Naturwissensch. Rundschau", 1891, Nr. 16, S. 201.

mers, die eingeschlossene Luft wird verdichtet, der Schwimmer erlangt infolge dessen ein höheres specifisches Gewicht und sinkt zu Boden.

Ist das specifische Gewicht des Systemes gleich Eins, so ist der Schwimmer im Gleichgewicht; dieses ist aber nicht stabil, sondern labil. Denn das Volumen der abgesperrten Luft in dem Schwimmer hängt ab von der Höhe der darüber stehenden Wassersäule. Steigt nun der Schwimmer aus seiner Gleichgewichtslage ein Wenig empor, so wird die Wassersäule kleiner, das Luftvolumen im Schwimmer wird kleiner, dieser wird specifisch leichter und steigt daher immer weiter bis zur Oberfläche empor. Wird dagegen der Schwimmer nach unten verschoben, so wird infolge der Vergrößerung der Wassersäule das specifische Gewicht des Schwimmers vergrößert und derselbe sinkt daher beständig, bis er den Boden erreicht.

Man kann die Tiefe, in der das labile Gleichgewicht eintritt, für bestimmte Fälle durch sehr einfache Formeln ermitteln. Zum Eintritt des Gleichgewichts ist nämlich erforderlich, daß das Gewicht des Schwimmers in Grammen gleich ist dem des verdrängten Wasservolumens, d. h. gleich der Zahl, welche die Summe der Volumina von fester Substanz und Luft in Cubikcentimetern angiebt. Ist also F das Gewicht der festen Substanz des Schwimmers, s ihr specifisches Gewicht, so ist F/s ihr Volumen, und wenn L und σ Gewicht und specifisches Gewicht der abgeschlossenen Luft bedeuten, so ist die Bedingung des Gleichgewichts durch die Gleichung

$$\frac{F}{s} + \frac{L}{\sigma} = F + L$$

ausgedrückt. Nun hängt aber das specifische Gewicht σ der Luft im Schwimmer von der Höhe h der auf dem letzteren stehenden Wassersäule ab. Ist daher σ_0 das specifische Gewicht der Luft, welches dem äußeren Luftdruck entspricht und P dieser Druck, ausgedrückt in Wassersäulen-Höhe, so ist

$$\sigma = \sigma_0 . \frac{P + h}{P},$$

welchen Werth man in die vorige Gleichung einzusetzen hat. Man erkennt hieraus, daß h wächst, daß also die Gleichgewichtslage um so tiefer liegt, je größer das Gewicht der eingeschlossenen

Luft ist, daß dagegen h abnimmt, wenn der äußere Luftdruck abnimmt.

Die gleiche Rolle, wie die abgesperrte Luft im Cartesianischen Taucher, spielt die Schwimmblase im lebenden Fische. Ohne Schwimmblase ist der Fischkörper specifisch schwerer als Wasser, mit ihr ist sein specifisches Gewicht kleiner als Eins. Auch beim Fische hängt es vom Volumen der abgeschlossenen Luft ab, ob er sich im (labilen) Gleichgewicht befindet, oder ob er steigt oder sinkt. Während aber bei dem Schwimmer infolge der directen Verbindung seines Innenraumes mit dem ihn umgebenden Wasser das innere Luftvolumen nur durch den äußeren Druck bestimmt ist, hängt das Volumen der Luft in der Schwimmblase zwar einerseits auch vom Drucke der auf dem Fisch lastenden Wassersäule, andererseits aber auch von den Ausdehnungen und Compressionen der Blase durch die Muskeln des Fisches ab. Durch Ausdehnung der Blase wird das specifische Gewicht des Fisches kleiner, er steigt nach oben, und da infolge dessen auch der Druck der auf ihm lastenden Wassersäule abnimmt, so wird, wie beim Cartesianischen Taucher, der Auftrieb immer größer. Wenn dagegen der Fisch in der Gleichgewichtslage seine Blase stärker contrahirt, so sinkt er, und weil damit die auf ihm ruhende Wassersäule immer größer wird, so muß er bis auf den Boden sinken, wenn er nicht die Blase wieder ausdehnt.

Die Tiefe des labilen Gleichgewichts hängt ab von der Masse und dem specifischen Gewicht des Fischkörpers und von der Menge der in der Schwimmblase abgesperrten Luft. In der Ebene des Gleichgewichts, wo der Fisch das specifische Gewicht Eins hat, kann er am besten und leichtesten umherschwimmen; aber auch oberhalb derselben, wo er specifisch leichter ist als Wasser, wird ihm das Schwimmen möglich, indem er durch eine Compression der Blase den Auftrieb compensirt. Den Raum des Wassers bis zu dieser Tiefe nennt Liebreich die „Hydrosphäre" des Fisches. In derselben bewegt sich der letztere um so leichter, je mehr er sich der Gleichgewichtsebene nähert.

Durch Bestimmungen des specifischen Gewichtes von mehreren Fischen hat Liebreich nicht allein die ältere Angabe bestätigt gefunden, daß die Fische ohne Luftblase schwerer, mit der Luft-

blase aber leichter sind als Wasser, sondern er hat auch die nöthigen Grundlagen zur Berechnung ihrer Hydrosphäre gewonnen. Daß die erhaltenen Werthe, zwischen 1·49 und 3·35 m, nur klein sind, erklärt sich wohl dadurch, daß die untersuchten Fische sich den Raumverhältnissen des Fischbehälters angepaßt hatten. Da aber die Ausdehnung der Hydrosphäre wächst mit dem Gewicht der abgesperrten Luft, so kann ein Fisch durch vermehrte Füllung der Schwimmblase seine Hydrosphäre bedeutend erweitern, und Liebreich konnte auf Grund seiner wenigen Messungen nachweisen, daß diese Erweiterung bei den von ihm untersuchten Fischen bis zu 1000 m gehen kann.

Wirbelbewegungen bei Flüssigkeitsströmungen. — Aus einer Reihe einfacher Beobachtungen hat G. Quincke erkannt, daß wenn kleine Theilchen fester oder flüssiger Substanz sich in einer Flüssigkeit bewegen, in deren Umgebung Wirbelbewegungen entstehen, welche die Bewegung der Theilchen sehr erheblich beeinflussen.

Läßt man beispielsweise ein Gemisch von Mandelöl und Chloroform vom specifischen Gewicht 1·02 unter Wasser aus einem Probirröhrchen mit fein ausgezogener Spitze ausfließen, so bilden sich Oelcylinder mit einer Verdickung und einer Oelkugel am Ende. Je höher die drückende Oelsäule ist, desto kürzer sind die Cylinder, desto kleiner auch die Kugeln, die sich schließlich von ihnen ablösen, und je kleiner die Durchmesser dieser Kugeln sind, mit desto größerer Geschwindigkeit fallen sie zu Boden. Wird dem Oel weniger Chloroform zugesetzt, so fallen die Kugeln infolge ihres geringeren specifischen Gewichtes langsamer. Durch einen in das Röhrchen gesteckten Kupferdraht lassen sich der Zufluß des Oeles und die Tropfenbildung regeln. Läßt man nun eine Oelkugel in einem Troge aus Spiegelglas neben einen mit einer kleinen Schrotkugel beschwerten Seidenfaden fallen, so bewegt sich dieselbe nicht vertical, sondern in Schlangenwindungen, und zwar treten die Abweichungen von der Verticalen um so deutlicher hervor, je näher der Glaswand die Bewegung stattfindet. Auch läßt sich an Oelkugeln, die durch beigemengtes Wasser getrübt sind, deutlich eine oscillirende Bewegung um eine horizontale Achse erkennen, welche der Wand parallel ist.

Aehnliche Erscheinungen beobachtet man, wenn gleichzeitig neben einander zwei gleich große Oelkugeln erzeugt werden.

Die Beobachtungen haben ergeben, daß Bahn und Fallzeit mit dem Abstande der Kugeln von einander sich ändern. Beispielsweise ging die Fallzeit für eine Höhe von 150 mm bei Kugeln von 4·68 mm Durchmesser von 9 Secunden auf 7·2 Secunden herab, wenn der Abstand der Kugeln unter den Ausflußöffnungen von „sehr klein" auf 0·72 mm vergrößert wurde. Es mag dabei bemerkt werden, daß der Abstand in verschiedener Tiefe mit dem Kathetometer gemessen wurde. Schon 20 mm unterhalb der Ausflußöffnungen entfernten sich die Kugeln von einander, und beim weiteren Fallen nahm ihr Abstand beständig zu, mochte er ursprünglich „sehr klein" gewesen sein, oder 0·72 mm oder 2·7 mm betragen haben; bei einem ursprünglichen Abstande von 0·72 mm näherten sich aber die Kugeln einander wieder im unteren Theile ihrer Bahn. Zwei Oelkugeln von 5·5 mm Durchmesser hatten an der Ausflußstelle 2 mm, nach einem Fall durch 120 mm aber 12·5 mm Abstand. Fielen die Kugeln nicht ganz gleichzeitig ab, und gingen sie nicht genau neben einander her, so holte erst die folgende die vorangehende ein, dann überholte wieder die letztere die andere, und dies Spiel wiederholte sich mehrfach. Aehnliches wird auch bei kleinen im Wasser emporsteigenden Luftblasen beobachtet. „Fallende Oelkugeln oder steigende Luftblasen verhalten sich ähnlich wie zwei Wirbelringe, die man nach einander in eine Flüssigkeit oder in Luft eintreten läßt, wo auch der zweite Wirbelring durch den ersten hindurchschlüpft, dann der erste durch den zweiten u. s. f. Die scheinbare Abstoßung und Anziehung der fallenden Oelkugeln wird durch die Wirbelringe hervorgebracht, welche die fallenden Kugeln in dem umgebenden Wasser erzeugen."

Da das Wasser in der Symmetrieebene zwischen den beiden Kugeln in Ruhe bleibt, so muß man diese Ebene auch durch eine feste Wand ersetzen und die zweite Kugel weglassen können. Eine neben einer verticalen Wand in Wasser fallende Oelkugel wird sich daher bald der Wand nähern, bald von ihr entfernen. Dies ist durch zahlreiche Versuche bestätigt worden. So fielen Oelkugeln von 3 mm Durchmesser neben einer verticalen Spiegelglasplatte in der Mitte eines großen Glastroges in 2·6 Secunden eine Strecke von 280 mm, und es betrug der Abstand von der Wand

bei	0	mm	Fallhöhe	4	mm
=	27	=	=	4	=
=	140	=	=	12·5	=
=	186	=	=	7·5	=
=	280	=	=	13·5	=

Die scheinbar abstoßende Kraft der Glaswand machte sich um so eher geltend, je näher der Glaswand die Kugeln sich bildeten.

Analoge Erscheinungen wie bei bewegten Massen in ruhender Flüssigkeit neben festen Wänden werden auch bei bewegter Flüssigkeit mit in ihr schwebenden Massen in der Nähe fester Wände beobachtet.

Fließt Wasser, das durch Anilinkörnchen gefärbt ist, in einem zum Theil geraden, zum Theil gekrümmten Canal, und stellt man in einen Streifen von Anilinblau einen Cylinder von fester Substanz, so bildet sich um diesen ein farbenfreier Raum, welcher durch einen farbigen, nach der Thalseite offenen Ring und zwei langgestreckte farbige Streifen begrenzt ist. Der farbige Ring endet in zwei links und rechts rotirende farbige Wirbel. Am besten sind diese Curven bei tiefem Wasser mit langsamer Strömung sichtbar. Farbenfreie Räume von anderer Gestalt treten in dem gekrümmten Theile des Canales auf.

Ganz ähnliche Erscheinungen wie bei Bewegung fester Theilchen in Wasser treten auch in der Luft auf. Wenn staubhaltige Luft oder Rauch an erwärmten festen Körpern emporsteigen, so entsteht auch an dem warmen Körper ein staubfreier Raum, indem die von der aufsteigenden Luft erzeugten Wirbel die Staub- und Rauchtheilchen von der Wand abhalten.

Auch den im Vorhergehenden erwähnten, von Liebreich untersuchten todten Raum bei chemischen Reaktionen sucht Quincke auf Wirbelbewegungen zurückzuführen. Beim Mischen von Chloralhydrat mit wässriger Sodalösung wird Chloroform in kleinen Tröpfchen niedergeschlagen, diese Tröpfchen aber erzeugen beim Niederfallen in der Flüssigkeit Wirbel und durch diese werden sie von der Wandung weggedrängt, wo dann der todte Raum zum Vorschein kommt.

Aërostatik und Aërodynamik.

Das Dalton'sche Gesetz.[1]) — Im Jahre 1802 ist von Dalton das Gesetz aufgestellt worden: In einer Mischung verschiedener chemisch nicht aufeinander wirkender Gase setzt sich der gesammte von der Mischung auf die Gefäßwände ausgeübte Druck aus der Summe der Partialdrücke der einzelnen Bestandtheile zusammen. Auf gesättigte Dämpfe angewandt, lautet dieses Gesetz: die Spannkraft des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit in einem mit Gas erfüllten Raum ist gleich derjenigen im luftleeren Raum. Zur Prüfung dieses Gesetzes sind eine Menge von Versuchen angestellt worden, ohne daß man bis jetzt zuverlässig die Grenzen kennt, innerhalb deren dasselbe gilt.

Dalton[2]) selbst und ebenso Henry,[3]) dessen Untersuchungen nur wenig jünger sind, glaubten, daß verschiedenartige Gasmolekeln sich weder anziehen noch abstoßen; nach dem Ausspruche des Letzteren ist jedes Gas für jedes andere so gut wie ein Vacuum, was nicht selten, gewiß ganz unzulässig, dahin gedeutet worden ist, daß verschiedenartige Gase keinerlei Druck auf einander ausüben. Später glaubte Gay-Lussac das Dalton'sche Gesetz nachgewiesen zu haben.[4]) Darauf hat Magnus[5]) und besonders ausführlich Regnault[6]) dieses Gesetz behandelt. Der letztere fand zwar bei seinen Beobachtungen über das Verhalten von gesättigten Dämpfen in einem mit Luft erfüllten Raume die Spannkraft in Luft stets kleiner als im Vacuum, hielt aber gleichwohl das Dalton'sche Gesetz für ein theoretisch strenges Gesetz, das in Wirklichkeit nur infolge der Einwirkung der Gefäßwände keine volle Bestätigung finde. Diese Wirkung der Wände ist aber schon von Wüllner in Zweifel gezogen worden,[7]) der zu dem Ergebniß gelangte, daß wenigstens bei reinen Dämpfen die Adhäsion des Dampfes an den Wänden keine merkliche Wirkung ausüben dürfte, während er doch auch bei solchen

---

1) Galitzine, Ueber das Dalton'sche Gesetz. Wiedemann's Ann. Bd. 41, S. 588 u. 770.
2) Gilbert's Ann. Bd. 12, S. 385 u. Bd. 15, S. 21 (1803).
3) Dies. Bd. 21, S. 393 (1805).
4) Biot, Traité de physique; I, p. 298.
5) Poggend. Ann. Bd. 38, S. 488.
6) Mém. de l'Acad. des sciences. T. 26, p. 722, 729 (1862).
7) Wüllner, Lehrb. der Exp.-Physik. 4. Aufl. Bd. III, S. 704, 760.

Dämpfen ganz besondere Anomalien beobachten konnte. Aehnliche Anomalien sind auch von einer Menge anderer Experimentatoren beobachtet worden. Zu den wichtigsten auf diesem Gebiete neuerdings ausgeführten Arbeiten gehören die von Andrews,[1] welcher erkannte, daß das Dalton'sche Gesetz für sehr stark comprimirte Gase ganz und gar unrichtig sei. Zum Beweise führt derselbe folgendes Zahlenbeispiel an: Bei 7·6° C wird reine Kohlensäure unter einem Drucke von ungefähr 42·5 Atmosphären flüssig, während man ein Gemisch von 3 Volumen Kohlensäure mit 4 Volumen Stickstoff bei derselben Temperatur einem Drucke von 283·9 Atmosphären aussetzen kann, ohne daß die Kohlensäure sich als Flüssigkeit niederschlägt, obwohl das Volumen auf den 378. Theil vermindert wird. Andrews glaubt sogar, daß überhaupt kein Druck zur Verflüssigung des Gemisches ausreicht, so lange nicht die Temperatur auf — 20° gebracht ist. Es bedarf nur des Zusatzes von $^1/_{10}$ Luft oder Stickstoff zu Kohlensäure, um deren kritische Temperatur um mehrere Grade zu erniedrigen. Nach Andrews Tode (26. November 1885) ist noch ein sehr reiches von demselben gewonnenes Zahlenmaterial über die Zusammendrückbarkeit einer Mischung von 3 Volumen Kohlensäure mit 4 Volumen Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen veröffentlicht worden,[2] welches Galitzine in seiner Inauguraldissertation (Straßburg 1890) bearbeitet hat. Aus den von ihm berechneten Tabellen der Abweichungen vom Dalton'schen Gesetze ist ersichtlich,

daß im Allgemeinen die Summe der Partialdrücke beider Gase größer ist als der wirklich beobachtete Druck, wobei der Unterschied bei niedriger Temperatur ganz bedeutende Werthe annehmen kann.

Auch zeigt sich, daß bei fortgesetzter Compression die Abweichungen anfangs zunehmen, einen größten Werth erreichen, dann wieder abnehmen und durch Null ins Negative übergehen, d. h. der beobachtete Druck wird nun größer als die Summe der Partialdrücke.

Je höher die Temperaturen sind, desto kleiner sind die Abweichungen. Insbesondere sind bei der einen Beobachtungs-

---

1) Philos. Mag. 5. Series, Vol. I, p. 78 (1876).
2) Philos. Trans. 178 A, p. 15 (1887).

reihe von Andrews, die bei einer Temperatur von 48·4° C, also 17° oberhalb der kritischen Temperatur der Kohlensäure, ausgeführt worden ist, die Abweichungen nur ganz gering (mit Ausnahme der negativen Abweichung bei einem Drucke von 223·6 Atmosphären).

Versuche von Guglielmo und Musina[1]) über die Spannkraft des Aetherdampfes in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure, sowie diejenige von Schwefelkohlenstoff in Luft ergaben die Spannkraft in einem Gase stets kleiner als im Vacuum.

Ferner hat in neuerer Zeit F. Braun Versuche angestellt[2]) zur Erledigung der Frage, ob der Druck eines in der Nähe seines Condensationspunktes stehenden Gases sich beim Mischen mit einem anderen Gase ändere, wobei er fand, daß der Druck eines Gemisches zweier Gase im Allgemeinen kleiner ist als die Summe der Partialdrücke; indessen ergab sich bei Mischung von Wasserstoffgas mit schwefliger Säure, Kohlensäure, Luft oder Stickstoff der Gesammtdruck größer als die Summe der Partialdrücke, entsprechend dem von Andrews bei hohem Drucke gefundenen Ergebniß.

Die Ursache der Abweichungen, welche alle Gase sowohl vom Boyle-Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen, als vom Dalton'schen Gesetze zeigen, ist eine doppelte. Zunächst besitzen alle Gase, mit Ausnahme vielleicht des Wasserstoffes, eine sehr merkliche innere Cohäsion, d. h. die sich bewegenden Molekeln, deren rasch auf einander folgende Stöße gegen die Gefäßwand den Gasdruck erzeugen, wirken auf einander, sobald sie einander bis auf eine gewisse Entfernung nahe kommen und werden dadurch etwas gehemmt in ihren Bewegungen, es wird daher eine Abnahme des Gasdruckes eintreten. In einem Gemisch von zwei chemisch nicht auf einander wirkenden Gasen kommt dazu noch die wechselseitige Cohäsion, d. h. die gegenseitige Einwirkung von Molekeln verschiedner Art aufeinander.

Die zweite Ursache der Abweichungen ist die räumliche Ausdehnung der Molekeln, welche in entgegengesetztem Sinne als die innere Cohäsion auf den Gasdruck wirkt; sie verkleinert nämlich die mittlere Weglänge und erhöht damit den Druck des Gases.

1) Rivista scient.-industr. di Firenze. Anno 19 (1887). No. 16—17.

2) Wiedemann's Ann. Bd. 34, S. 943 (1888).

Galitzine hat nun die Wirkung beider Ursachen theoretisch weiter verfolgt und ist dadurch zu Schlußformeln gelangt, welche die Berechnung der wirklichen Partialdrucke der beiden Gase in einem Gemisch ermöglichen. Diese Formeln prüft er an denen von Andrews, Guglielmo und Musina, sowie von Braun, und es ergiebt sich dabei eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie, insbesondere liefert die letztere auch die negativen Werthe der Abweichungen.

Bei der Strömung der Gase [1]) unterscheidet man nach Graham (1863) verschiedene Arten.

Effusion ist die Strömung durch kleine Oeffnungen in einer dünnen Wand oder durch sehr kurze Röhren. Graham fand das durchgehende Luftvolumen umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem specifischen Gewicht.

Transpiration ist die Strömung durch lange und enge Röhren. Das hindurchgegangene Gasvolumen ist hier abhängig von der Reibungsconstanten des Gases; wird diese für Sauerstoff = 1 gesetzt, so ist sie für Wasserstoff = 0·437 und für Kohlensäure = 0·727.

Als Diffusion endlich bezeichnet man theils die Strömung von Gasen durch dünne Scheidewände, theils deren Strömung durch einander. Ist das Gas ein Gemisch, so tritt bei der Diffusion im ersteren Sinne eine Trennung der Bestandtheile ein, welche Graham Atmolyse nennt. Bei ihr verhalten sich ebenfalls, wie bei der Effusion, die hindurchgehenden Volumina verschiedener Gase umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus ihren specifischen Gewichten. Ueber die dabei wirksamen Kräfte äußert Graham folgendes: „Die Poren des künstlichen Graphit scheinen in der That so klein zu sein, daß das Gas in Masse gar nicht durch die Platte dringen kann. Es scheinen nur Molecüle hindurch gehen zu können, und von diesen ist anzunehmen, daß sie dabei gar nicht durch Reibung behindert werden, denn die kleinsten Poren, die man sich als vorhanden im Graphit denken kann, müssen Tunnel an Größe gegen die Atome eines gasförmigen Körpers sein. Die einzige bewegende Kraft dabei scheint jene innere Bewegung der Molecüle zu sein, welche gegen-

1) C. Christiansen, die atmolytische Strömung der Gase. Wiedemann's Ann. Bd. 41, S. 565.

wärtig allgemein als eine wesentliche Eigenschaft des Gaszustandes der Materie angesehen wird."

Die Versuchsresultate Grahams an sich sind unanfechtbar, sie sind aber in neuerer Zeit vielfach anders gedeutet worden und man hat insbesondere bei der Atmolyse der Absorption der Gase durch die poröse Wand eine bedeutende Rolle zugeschrieben. Dem gegenüber glaubt Christiansen, daß zwar Unterschiede im Absorptionsvermögen die Sache sehr compliciren müssen, daß aber doch unter gewissen Verhältnissen die Anschauung von Graham sich bestätigt und insbesondere die Atmolyse durch poröse Körper wesentlich als eine rein mechanische Erscheinung zu deuten ist. Zu den Versuchen, welche ihn zu dieser Ansicht geführt haben, ist er durch Untersuchungen über die innere Reibung der Gase veranlaßt worden. Da die Theorie voraussetzt, daß in der strömenden Gasmasse sehr viele Zusammenstöße in der Zeiteinheit stattfinden, und daß daher die Reibung unabhängig von der Dichte des Gases sei, so hoffte Christiansen, daß die Strömung anderen Gesetzen folgen werde, wenn das Rohr, durch welches sie stattfindet immer enger und enger genommen wird, weil dann jene Voraussetzung nicht mehr gilt. Nun ist die mittlere Weglänge der Gasmolekeln etwa 0·0001 mm, also 5 bis 6 mal kleiner als die Wellenlänge des Natriumlichtes. Da sich Röhren von so geringer Weite nicht herstellen lassen, so versuchte Christiansen, das Gas zwischen zwei Glasplatten strömen zu lassen. Beträgt nun der Abstand der Platten, zwischen denen ein Gas strömt, einige Wellenlängen, so steht zu erwarten, daß die Graham'schen Gesetze der Transpiration gelten und daß gemischte Gase unverändert in ihrer Zusammensetzung hindurchgehen werden; wird aber der Abstand der Platten bedeutend kleiner als eine Wellenlänge, so müssen die Gase ohne eigentliche Reibung hindurchgehen und gemischte Gase sich theilweise scheiden, die Strömung muß dann annähernd nach den von Graham für die Diffusion durch poröse Körper gefundenen Gesetzen geschehen. Die Versuche haben diese Erwartungen im Wesentlichen bestätigt.

Diese Versuche wurden mit zwei Plangläsern angestellt, deren oberes in seiner Mitte eine dünne Röhre zur Verbindung des Zwischenraumes zwischen den Gläsern mit einer Sprengel'schen Luftpumpe trug; diese Gläser lagen in einem luftdicht ver-

schlossenen Messingbehälter übereinander; zwei Röhren dienten zur Zuführung und Abführung des Gases. Die Versuche wurden mit getrockneter atmosphärischer Luft, Wasserstoff und Kohlensäure durchgeführt und bei dem ursprünglichen Abstande beider Gläser ergaben sich folgende stündliche Mengen durchgehender Gase:

	ccm		Verhältniß
atmosphärische Luft	13·5	..	1·00
Wasserstoff	38·9	..	2·89
Kohlensäure	14·0	..	1·04

Als aber die Platten stärker zusammengepreßt wurden, ging nicht nur weniger Gas durch, sondern auch das Verhältniß wurde ein anderes:

	ccm		Verhältniß
atmosphärische Luft	1·30	..	1·00
Wasserstoff	4·20	..	3·24
Kohlensäure	1·08	..	0·83

Für dieselben Gase aber sind nach Graham die in gleicher Zeit bei der Transpiration und Diffusion durchströmenden Volumina folgende:

	Transpiration		Diffusion
atmosphärische Luft	1·00	..	1·00
Wasserstoff	2·06	..	3·80
Kohlensäure	1·24.	..	0·81

Die Vergleichung dieser Zahlen mit den vorhergehenden zeigt, daß die Strömung in den ersten Versuchen als eine Transpiration, in den letzteren als eine Diffusion zu betrachten ist. Sowie zwischen Platten wird selbstverständlich auch in Röhren bei Verengerung des Raumes die Transpiration in die Diffusion übergehen. Es ist also ein continuirlicher Uebergang von der Transpiration in die Diffusion nachgewiesen, was auch mit Grahams Ansichten in Uebereinstimmung und eine nothwendige Folge der kinetischen Gastheorie ist.

Es mußte erwartet werden, daß gemischte Gase mit verschiedenem specifischen Gewicht mit verschiedenen Geschwindigkeiten durch den Zwischenraum zwischen den Platten strömen würden und daß demnach eine Atmolyse eintreten werde, was sich auch in der Erfahrung bestätigte.

Einige vorläufige Versuche mit Gemengen von Sauer-

stoff- und Wasserstoffgas zeigten, daß die Mischung nach dem Durchgange zwischen den Platten procentisch mehr Wasserstoff enthielt als vorher, z. B. bei einem Durchflußquantum von 1·88 ccm stündlich ursprünglich 77·5, nachher 87 Procent.

Da bei stärkerem Zusammenpressen der Platten die Strömung zu langsam wird, so nahm Christiansen etwa hundert Platten von dünnstem Stanniol, die in der Mitte durchlöchert waren und legte sie zwischen die Glasplatten; es war dann möglich die Atmolyse bedeutend weiter zu treiben, und Christiansen gelangte so zu der Ueberzeugung, daß gemischte Gase sich theilweise scheiden, wenn sie durch recht enge Spalten oder Röhren strömen. Wenn aber diese Atmolyse einigermaßen intensiv sein soll, so muß der Abstand der Platten bedeutend kleiner sein als die Wellenlängen des Lichtes. Die endgültigen Versuche wurden mit zwei mit ihren Hypotenusenflächen gegen einander gepreßten Glasflächen angestellt; der Abstand dieser Flächen wurde auf optischem Wege durch Messung von Interferenzphänomenen bestimmt. Aus den Versuchen ergab sich, daß schon eine merkliche Abweichung von den Gesetzen der Transpiration eintritt, wenn die Weite der Oeffnungen, durch welche die Strömung stattfindet, 16 Wellenlängen für Natriumlicht oder ungefähr 0·01 mm ist; bei einer Weite von 1/4 Wellenlänge oder ungefähr 0·00015 mm ist die Strömung mit der Diffusion durch Graphit und Hydrophan vergleichbar.

Je dünner die Luftschicht wird, in welcher die Strömung stattfindet, desto weniger Luft geht hindurch, und es ist wahrscheinlich, daß bei sehr geringer Dicke das hindurchgehende Luftvolumen zuletzt dieser Dicke selbst proportional ist. Indessen ist experimentell diese Proportionalität noch nicht zu erreichen gewesen.

Mechanische Wirkungen comprimirter Gase. — Bei seinen Studien über Fragen der „experimentellen Geologie" hat der französische Akademiker Daubrée schon früher gefunden, daß Gase unter hohen Spannungen in festen Substanzen Vertiefungen hervorbringen, welche den sogen. „Fingereindrücken" der Meteoriten ähnlich sind. Neuere Versuche beschäftigen sich mit den Wirkungen von Gasen, die unter sehr starkem Drucke lebhafte Bewegungen ausführen.[1])

---

1) Comptes rendus T. CXI, p. 767; T. CXII, p. 125.

Dieselben wurden im Central-Laboratorium der französischen Pulverfabriken mit den Apparaten angestellt, deren sich Sarrau und Vieille zu Studien über Explosivkörper bedient hatten. Ein dickwandiger Stahlcylinder war einerseits durch einen Stahlpropf verschlossen, durch welchen der zur Entzündung dienende Platindraht hindurchging, andererseits durch eine Vorrichtung, welche die Explosionsgase entweichen ließ, nachdem sie die ihnen den Weg versperrenden Gesteinsmassen durchsetzt hatten. Der Hohlraum betrug 304 ccm. Als Explosivkörper wurde theils Schießbaumwolle, theils Dynamit verwendet, welche die Kammer bis zum zehnten Theil füllten; der Druck betrug 1100 bis 1700 Atmosphären, die Temperatur bei Schießbaumwolle 2500°, bei Dynamit 3200°, die Dauer der Explosion im ersteren Falle 0·00002 bis 0·00003, im letzteren 0·003 Secunden.

Die Gesteinscylinder, welche den entweichenden Gasen den Ausgang versperrten, hatten bei den ersten Versuchen einen sehr feinen Spalt längs einer diametralen Ebene, bei einer zweiten Versuchsreihe aber eine feine Durchbohrung längs der Achse. Verwendet wurden Grobkalk von Marly la Ville, sehr harter Kieselkalk, der am Stahl Funken giebt, zuckerartiger Gips, Schiefer von Anger und Granit, und zum Vergleich Tiegelmasse, Porcellan, Glas, Krystall, Stahl und Gußeisen.

Bei den Versuchen erlitten sämmtliche Gesteine mehr oder minder zahlreiche Brüche. Im Schiefer waren dieselben nach den Spaltungsflächen gerichtet und die Bruchstücke verschoben sich, aneinander hingleitend; Glas zerriß, Kalk und Granit wurden zerstoßen und zerrieben. Infolge des gewaltigen Druckes buken aber die Bruchstücke wieder zusammen. Sämmtliche Gesteine, selbst die zähesten, erlitten auch mehr oder weniger tiefe Erosionen, und an Stellen, wo die Gase direct ihre Wirkung ausübten, zerstäubten und pulverisirten sie die Gesteinstückchen, um sie dann mit sich fortzureißen. Am deutlichsten waren diese Wirkungen an Gips und Kalk; aber auch am Granit traten sie noch sehr stark auf.

Wenn die Gase genöthigt waren, ihre Wirkungen auf gewisse Punkte der Spalten zu concentriren, so bohrten sie förmliche mehr oder minder regelmäßige oft auch verzweigte Canäle mit abgerundeten Umrissen. So entstand mehrmals im Grobkalk in dem sehr feinen Querspalt ein Canal, durch

den man deutlich Licht sehen konnte und der außen 13 mm lang und 6 mm breit war. Bei weniger widerstandsfähigen Gesteinen weiteten sich in der Regel die Durchbohrungen von innen nach außen aus. Selbst der Granit wurde von Gasen durchbohrt, namentlich wenn schon eine kleine Oeffnung vorhanden war; so wurde ein 1·2 mm weiter Canal auf 11 mm erweitert, wobei in seiner Wand eine Anzahl tiefer Aushöhlungen entstanden.

Von den gewaltigen Kraftwirkungen, welche hier geübt wurden, zeugen auch die Riefen in den Gesteinsflächen, welche bald geradlinig und parallel oder fächerförmig, bald krummlinig verlaufen. Anfangs glaubte Daubrée, daß dieselben hervorgebracht seien durch die losgerissenen festen Theilchen, die bei ihrer rapiden Bewegung meiselartig auf das Gestein wirken. Aber es ergab sich bei genauerer Prüfung, daß diese Riefen auch am Anfange der Spalten und Canäle auftraten, wo noch keine losgerissenen festen Theilchen wirksam sein konnten; ja sie sind sogar hier tiefer als in der Mitte der Canäle und Spalten und werden erst am oberen Theil derselben wieder schärfer. Er zeigt dies, daß sie wenigstens theilweise durch die mit enormer Geschwindigkeit herausstürzenden Gase erzeugt worden sind.

Sehr bemerkenswerth sind auch die Schmelzungen, welche die Gase trotz ihrer großen Geschwindigkeit hervorgebracht haben. Der Feldspath an der Oberfläche des Granites schmilzt zu weißen Kügelchen, auch Glimmerplättchen werden erweicht, die der Schmelzung widerstehenden Quarzkörner aber werden ausgehöhlt. An Spalten in Gußeisen erzeugen die entweichenden Gase längliche Erhöhungen, die ein Rieseln geschmolzener Massen andeuten; auf der Oberfläche von Glas und Bergkrystall werden thauartige Tröpfchen gebildet u. s. w.

Namentlich beachtenswerth aber waren die Wirkungen auf Meteorgestein. Dasselbe war schwarz geworden, und zwar nicht nur an der Oberfläche, sondern auch an tiefer gelegenen Stellen, wo sich schwarze Adern von derselben Beschaffenheit bildeten, wie die Hauptmassen der Meteorite von Tadjera und Kursk und identisch mit der äußeren Rinde der Meteorite.

Daubrée hat weiter die bei der Explosion gebildeten Staubtheilchen untersucht, die er zu diesem Zwecke auf einem

mit Vaselin bestrichenen Kartenblatt in 1·4 m Abstand von der Mündung des Explosionsgefäßes auffing. Ein Theil war von der Beschaffenheit, wie man sie durch Pulvern der betreffenden Gesteine erhält; andere aber waren kugelförmig, oft mit einem kleinen Schweife versehen, offenbar Schmelzproducte, und ganz identisch mit den Kügelchen, die man in so großer Menge in dem atmosphärischen Staube (vgl. dieses Jahrb. X, S. 35 u. XII, S. 46), im Schlamme tiefer Meere und in den älteren Erdschichten findet.

Diese Versuche Daubrée's sind besonders deshalb von hohem Interesse, weil sie einiges Licht verbreiten über die Entstehung der diamantführenden Essen in Südafrika sowie vieler vulkanischen Schlünde, über die Bildung des atmosphärischen Staubes, und die Plasticität der Gesteine unter dem Einflusse des gebirgsbildenden Druckes.

Die südafrikanischen Diamanten finden sich nämlich in Trümmergestein, welches cylinderförmige Massen bildet, die verticale Schlünde oder Essen in dem umgebenden sedimentären oder eruptiven Gesteinen ausfüllen. Solcher Gebilde hat man 17 längs einer geraden Linie von 200 km Länge aufgefunden. Alle diese diamantführenden Essen oder, wie Daubrée sie nennt, „Diatreme" (Durchbohrungen) haben einen kreisförmigen, elliptischen oder nierenförmigen Querschnitt und ihr Durchmesser liegt meist zwischen 150 und 300 m; nach der Tiefe zu verengen sie sich, sie sind leicht gerieft, die Riefen parallel, ein kräftiges Herauspressen des Inhalts bezeugend. Daß diese Diatreme in gerader Linie liegen, kann wohl nicht Zufall sein, sie scheinen sich vielmehr längs eines großen Spaltes geöffnet zu haben. Welche elastischen Flüssigkeiten bei dem Durchbruch wirksam gewesen, wissen wir nicht; man stößt aber beim Abbau der südafrikanischen Diamantenlager oft auf Ansammlungen von Kohlengasen unter sehr hohem Drucke, die sich nicht selten in sehr störender Weise geltend machen.

Sowie die diamantführenden Essen lassen sich wohl auch die vulkanischen Schlünde, welche die Erdkruste durchsetzen, auf die Wirkung hochgespannter Gase zurückführen. Daß thatsächlich im Erdinnern elastische Flüssigkeiten unter so hohen Drücken vorhanden sind, wie die in Rede stehenden Wirkungen erfordern, zeigen die zahlreichen vulkanischen Eruptionen. So stiegen

z. B. beim Ausbruche des Krakatau 1883 und in Neuseeland 1886 Gase und Dämpfe bis 10 km hoch und große schwere Blöcke wurden über 1000 m hoch empor geschleudert. Sowie aber eine Bedingung für das Zustandekommen einer Durchbohrung bei den Experimenten das Vorhandensein eines Spaltes ist, so deutet auch das Auftreten der Reihenvulkane darauf hin, daß die vulkanischen Schlünde längs einer Bruchlinie entstanden sind.

Daß beim Oeffnen der Diatreme Gase thätig waren, erscheint besonders deutlich bei denjenigen Vulkanen, welche ohne Mitwirkung flüssigen Materiales nur lose Auswürflinge, Schlacken und Gesteinstrümmer zu Tage gefördert haben, wie beim Laacher See, den Maaren der Eifel, in der Auvergne und an vielen anderen Orten.

Bei den Vulkanen der Gegenwart erfolgt der Ausbruch der Gase und Dämpfe verhältnißmäßig leicht, da die Ausbruchscanäle bereits vorhanden sind. Als aber diese Oeffnungen noch nicht da waren, da mußten auch die Drücke bedeutend höher sein. Uebrigens schreibt Daubrée auf Grund der Erfahrungen, die er bei seinen Studien über die Wirkung des überhitzten Wassers gemacht hat, dem Wasser eine hervorragende Rolle bei der Erbohrung der ersten vulkanischen Schlünde zu.

Einwirkung chemischer und elektrischer Processe auf einen Dampfstrahl. — Vor einigen Jahren hat Robert v. Helmholtz gefunden, daß das Aussehen, insbesondere die Färbung eines Wasserdampfstrahles, der aus einer feinen Oeffnung in die freie Luft austritt, sich sehr auffällig ändert, wenn in dieser Luft entweder sehr feiner Staub vertheilt ist oder gewisse chemische Processe stattfinden. Beide Umstände beeinflussen die Art und Stärke der Nebelbildung und damit das optische Verhalten des Dampfstrahles. Welche von beiden Ursachen wirksam war, ließ sich freilich aus dem Verhalten des Strahles nicht erkennen; doch scheint nach den weiteren Erfahrungen fester Staub nur verhältnißmäßig selten die charakteristischen Erscheinungen am Dampfstrahl zu verursachen, vielmehr mögen öfter chemische Processe in der Atmosphäre zu Grunde liegen. Damit sollen aber nicht die Ansichten von Aitken u. A. über die Rolle des Staubes bei der Nebelbildung bestritten

werden: jedes Staubtheilchen vermag Ansatzkern für Nebelbildung zu sein, es vermag aber nicht die eigenthümlich feine und homogene Modification des Nebels zu erzeugen, welche im gefärbten Dampfstrahl vorherrscht. Als irrig ist aber die Meinung zu bezeichnen, daß Nebel nie ohne Staub entstehe. Die weiteren Untersuchungen von R. v. Helmholtz und Franz Richarz[1]) haben vielmehr verschiedene Fälle ergeben, wo chemische Vorgänge mit Ausschluß jeden Staubes Nebel erzeugen.

Bei diesen Versuchen wurde der Dampf durch eine kräftige Bunsenflamme in einer gewöhnlichen Kochflasche erzeugt und strömte nach dem Durchgehen durch ein zur Aufnahme des Condensationswassers bestimmtes Gefäß aus einer Oeffnung von 1 bis 2 mm lichter Weite in Zimmerluft von gewöhnlicher Temperatur und Feuchtigkeit. Soll der Dampfstrahl seinen normalen Anblick zeigen, so darf sich weder ein stark erhitzter, noch ein stark abgekühlter Körper in der Nähe der Ausflußöffnung befinden. Heiße Körper wirken nämlich vielfach als Staubérzeuger; kalte Körper aber bewirken vermehrte Condensation im Dampfstrahl, wovon man sich leicht überzeugt, wenn man ein Stück Eis an den Strahl bringt. Auch ist darauf zu achten, daß keine sauern Dämpfe vorhanden sind.

R. v. Helmholtz hat früher die Hypothese ausgesprochen, daß es weniger auf die besondere Natur des chemischen Processes, als vielmehr auf die dabei stattfindenden „molecularen Erschütterungen“, Dissociationen und Associationen der Molekeln, und auf das Vorhandensein von ungesättigten Verbindungen, Molekelgruppen mit freien Valenzen oder „Ionen“ ankomme, durch welche der labile Zustand des ausströmenden, übersättigten Dampfes „ausgelöst“ werde. Auf solche Weise ließen sich anscheinend die Wirkungen der Flammengase und der elektrischen Spitzen erklären; doch finden in beiden Fällen so complicirte physikalische Vorgänge statt, daß man es hier mit einem rein chemischen Processe nicht zu thun hat. Nur zwei chemische Substanzen waren bisher als solche wirksam erkannt worden: concentrirte Schwefelsäure und nascirender Salmiak. Die Wirkung der ersteren kann aber ohne jene Hypothese durch einfache

1) Wiedemanns Ann. Bd. 40, S. 161.

Wasserbindung der Schwefelsäuredämpfe erklärt werden, und da beim Salmiak feste Substanz gebildet wird, so hat man es hier möglicherweise mit einer gewöhnlichen Staubwirkung zu thun.

Es erschien daher wünschenswerth, noch andere, möglichst verschiedenartige, rein chemische Processe in ihrem Verhalten zum Dampfstrahl zu prüfen, um festzustellen, ob die Helmholtz'sche Hypothese richtig sei oder ob doch die Substanz des Dampfstrahles selbst eine wesentliche Rolle spiele.

Um die letztere Frage zu entscheiden, ließ man zunächst stark wasseranziehende Substanzen auf den Wasserdampfstrahl wirken. Hierzu eignen sich flüssige Säuren, vor allen concentrirte Schwefelsäure, dann auch Salzsäure, Essigsäure und Ameisensäure, die aber nur bei sehr hohen Concentrationsgraden wirken. Ammoniak, wenigstens feuchtes, condensirt den Wasserstrahl nicht. Stark hygroskopische feste Körper, wie Chlorcalcium oder Phosphorsäureanhydrid, wirken nur bei directer Reibung mit dem Dampf. Ferner wurden Dampfstrahlen aus Alkohol, sehr concentrirter Ameisen- und Essigsäure, Schwefelsäurelösungen und Anilin gebildet, die aber sämmtlich weniger günstige Verhältnisse darboten als Wasserdampfstrahlen. Gleichwohl konnte festgestellt werden, daß die Substanzen, welche auf dem Wasserdampfstrahl nur als hygroskopische Substanzen wirken, wie Schwefelsäure, ohne Wirkung sind auf nicht wasserhaltige Strahlen; daß andrerseits Ammoniak auf saure Strahlen und Säuren auf basische Anilinstrahlen ungemein starke Einwirkung äußern, während sie den Wasserstrahl ganz oder nahe unverändert lassen. Es ergab sich so der von Haus aus wahrscheinliche Satz:

Wirkt auf eine in Form eines Dampfstrahls verdampfende Substanz eine andere dampfförmige Substanz, die chemische Verwandtschaft zu der ersten besitzt, so wird die Condensation der ersten in Nebelform wesentlich beschleunigt.

Es galt nun weiter, chemische Processe in den Dampfstrahl zu verlegen, in welche die Substanz des Strahles vermuthlich nicht eintritt. Allerdings gelang es nicht den Idealfall zu verwirklichen, nämlich zwei gegen den Strahl einzeln genommen indifferente Gase sich in dem Strahle zu einem dritten indifferenten vereinigen zu lassen, die während dieses Processes, aber nicht nach demselben eine Wirkung ausüben.

Der Versuch, durch Bildung von Salzsäure aus Chlorknallgas mißglückte: wenn ein Chlorstrom und ein Wasserstoffstrom zugleich in den Dampfstrahl eingeleitet wurden, so hatte schon das Chlor allein eine Wirkung auf die Condensation, die durch den Wasserstoff nicht vermehrt wurde. Uebrig bleibt aber die schon erwähnte Vereinigung von Ammoniak mit Salzsäure. Allerdings entspricht dieser Proceß dem Idealfalle insofern nicht, als der gebildete Salmiak fest ist, da aber die Salzsäurelösung sowie die Ammoniaklösung für sich unwirksam sind, und da auch der Salmiaknebel, wenn er gebildet wird, ehe jene Gase mit dem Strahle in Berührung kommen, total unwirksam ist; da endlich die Vereinigung von Ammoniak und Salzsäure das größtmögliche Maaß von Wirkung ausübt, so darf man schließen, daß nicht der Salmiak als Staub wirkt, sondern daß es der chemische Prozeß der Salmiakbildung ist, welcher die Condensation auslöst.

Analog dieser Wirkung des Salmiaks ist auch diejenige der Vereinigung von Ozon mit Ammoniak zu Ammonium-Nitrit und Nitrat.

Ein der Vereinigung zweier Gase zwar entgegengesetzter, aber in diesem Falle doch analoger Prozeß ist das spontane Zerfallen eines Gases bei gewöhnlicher Temperatur; eine solche Dissociation müßte ebenfalls auf den Dampfstrahl wirken. Ein Beispiel bietet das Zerfallen der Dämpfe von rauchender Salpetersäure, die aus Stickstofftetroxyd N_2O_4 bestehen und bei gewöhnlicher Temperatur sich in Stickstoffdioxyd NO_2 dissociiren. In der That wurde bei sämmtlichen Dampfstrahlen eine verhältnißmäßig sehr kräftige Action dieser Säure erkannt.

Bei diesen und ähnlichen Versuchen strömte der Dampfstrahl stets in die freie Zimmerluft aus und war für gewöhnlich durch schwache Nebelbildung nur wenig sichtbar. Man könnte nun diese schwache Condensation auf Rechnung des Staubes setzen, und wenn es auch unmöglich ist, die Vermehrung der Condensation durch chemische Prozesse ebenfalls auf Rechnung des Staubes zu setzen, so könnte man doch meinen, daß chemische Prozesse nur dann einen Einfluß auf den Dampf ausüben, wenn gleichzeitig anwesender Staub die festen Kerne abgiebt; R. v. Helmholtz und Richarz haben aber durch einen besondern Versuch nachgewiesen, daß die Auslösung der Condensation in

übersättigtem Dampfe durch chemische Prozesse nicht an die gleichzeitige Gegenwart von Staubkernen gebunden ist.

Das Resultat dieser Versuche ist der sichere Nachweis, daß die gesteigerte Condensation in einer großen Anzahl von Fällen ausgelöst wird, in denen überhaupt ein chemischer Prozeß in oder unmittelbar an dem Dampfstrahl vor sich geht, einerlei ob die Substanz desselben mit in den Prozeß eingeht oder nicht. Wir können daher den Dampfstrahl als ein Reagens auf chemische Prozesse bezeichnen. Und wenn das Dampfstrahlphänomen stattfindet und die Einwirkung von Staub zuverlässig ausgeschlossen ist, so kann man folgern, daß im oder unmittelbar am Dampfstrahl ein chemischer Prozeß stattfindet.

R. v. Helmholtz und Richarz beschreiben dann weiter Versuche, welche darthun, daß bei Einwirkung elektrischer Kräfte ebenfalls die Condensation im Wasserdampf ausgelöst wird, welche Thatsache nach Ausschluß aller anderen Möglichkeiten nur durch die Annahme erklärt werden kann, daß mit der Elektrisirung Dissociationen verbunden sind, welche die Condensation hervorrufen.

Wellenlehre und Akustik.

Zur Demonstration der Seilschwingungen vor einem größeren Auditorium schlägt Prof. Argyropoulos in Athen vor,[1] einen Platindraht durch den elektrischen Strom weißglühend zu machen und dann durch wiederholte Stromunterbrechungen in Oscillationen zu versetzen. Als derselbe einen sehr dünnen Platindraht von 70 cm Länge auf ein Gestell gespannt hatte und ihn durch einen starken elektrischen Strom zur Weißgluth erhitzte, brachte ihn die bedeutende am Draht sich geltend machende Ausdehnung auf den Gedanken, daß sich in demselben eine lebhafte Vibrationsbewegung bilden müsse, sobald der Strom wiederholt unterbrochen würde. Er schaltete daher in den Stromkreis einen Interruptor mit selbstthätiger Hammerunterbrechung, und sogleich begann der Draht zu vibriren, indem er sich in eine Reihe stehender Wellen theilte: es traten überraschend klar 1, 2, 3 bis 8 Wellenbogen auf, die von festen Schwingungsknoten getrennt waren. Bei sehr langsamer Verminderung der Spannung des Platindrahtes ver-

1) Wiedemanns Ann. Bd. 41, S. 503.

mehren sich die Wellenbogen, bei strafferer Spannung wird ihre Zahl geringer und man erhält schließlich eine einzige große Transversalschwingung mit den Knoten an den beiden Stützpunkten des Drahtes. Argyropoulos benutzte ein Gestell, welches zwei Bewegungen gestattete: eine um den Draht mehr oder minder zu spannen, die andere um ihn länger und kürzer zu machen.

Am besten experimentirt man seiner Angabe nach folgendermaaßen: Zuerst nimmt man den Draht recht lang und läßt den Strom — ein solcher von 45 bis 50 Bunsen-Elementen reicht aus — durchgehen, indem man zuerst den Hammer des Interruptors andrückt. Nunmehr verkürzt man den Draht bis er hell weißglühend erscheint und läßt dann erst die Stromunterbrechung wirken, wodurch sogleich Schwingungen erregt werden. Man spannt jetzt den Draht straffer, bis er in eine einzige große Schwingung geräth. Durch behutsames Anspannen des Drahtes ist es Argyropoulos gelungen bis 16 sehr deutliche Wellen zu erhalten.

Der Melde'sche Versuch mit dem an einer Zinke einer schwingenden Stimmgabel befestigten gespannten Faden mißlingt nicht selten insofern, als die Schwingungen des Fadens infolge ungünstiger Lage der Schwingungsebene für den Beobachter nicht gut sichtbar werden. Man kann aber den Faden durch das folgende sehr einfache Mittel nöthigen, in einer verticalen Ebene zu schwingen.[1])

Anstatt den Faden direct an der Zinke der Stimmgabel zu befestigen, während das andere Ende über eine Rolle B gelegt ist und ein Gewicht trägt, welches den Faden spannt, wird das erste Ende in der Mitte A eines kurzen Fadens DAE befestigt, dessen Enden D und E an zwei Oesen eines verticalen Drahtstückes DE angebracht sind, welches seinerseits durch zwei Umwickelungen eines dünnen Drahtes an dem Ende der Zinke befestigt ist (Fig. 12). Wenn die Entfernung von A bis zur verticalen Linie DE ein nicht zu vernachlässigender Theil einer Viertel-Wellenlänge und wenn die Länge AB ein ganzes Vielfaches (in der Figur das Doppelte) der halben Wellenlänge ist, so kann der Faden nur in einer verticalen Ebene schwingen.

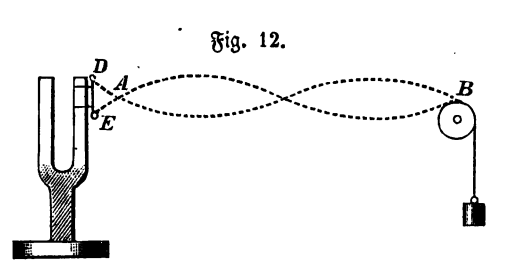
1) Nature XLI, p. 355.

Denn in einer horizontalen Ebene können die Schwingungen nicht stattfinden, weil A in horizontaler Richtung nicht fest und die Entfernung von DE bis B kein ganzes Vielfaches der halben Wellenlänge ist; Schwingungen in einer geneigten Ebene sind aber auch nicht möglich, weil solche aus horizontalen und verticalen Schwingungen zusammengesetzt sind. Der Faden DAE ist am besten von derselben Beschaffenheit wie der schwingende Faden AB.

Durch dasselbe Hilfsmittel kann man bei anderer Stellung des Drahtes DE die Schwingungen in jede beliebige Ebene bringen.

Um die Entstehung der elliptischen, circularen und geradlinigen Schwingungen aus zwei zu einander senkrecht stehenden geradlinigen Schwingungen von gleicher Dauer und gleicher Amplitude, sowie von geradlinigen Schwingungen aus zwei entgegengesetzt circularen Schwingungen von gleicher Dauer und gleicher Amplitude zu demonstriren, bedient sich Röntgen[1]) einer 4 bis 5 m langen Schnur, an welcher dicht über der Mitte des Experimentirtisches eine hochpolirte 220 g schwere Stahlkugel hängt. Mit einem kurzen, dicken Holzstabe giebt er der ruhenden Kugel in horizontaler Richtung einen ziemlich kräftigen Schlag und erzeugt dadurch ungefähr 1·5 m weite Schwingungen, die man mit Rücksicht auf die Länge der Schnur als geradlinig ansehen kann. Nachdem die Kugel zur Ruhe gekommen, ertheilt er ihr einen möglichst gleich starken Schlag in einer zur vorigen senkrechten Richtung, wodurch wiederum geradlinige Schwingungen entstehen, deren Richtung aber zu der ersteren senkrecht ist. Um beide Schwingungen zu combiniren, versetzt er die Kugel zunächst

Fig. 12.



1) Wiedemann's Ann. Bd. 40, S. 109.

wieder in Schwingungen der ersten Richtung und ertheilt ihr dann, während sie sich bewegt, einen horizontalen Schlag senkrecht zu ihrer Bewegung. Je nach der Stelle, wo sich die Kugel in dem Augenblick befindet, wenn sie der zweite Schlag trifft, wird sie dann eine elliptische, circulare oder geradlinige Bahn beschreiben, und man kann es leicht dahin bringen, daß die Kugel Bewegungen ausführt, welche Gangunterschiede von 8/8, 9/8, 10/8, 11/8, 12/8, 13/8, 14/8, 15/8 und 16/8 entsprechen.

Zum Nachweis der Zusammensetzung von zwei entgegengesetzt circularen Schwingungen gleicher Dauer und gleicher Amplitude zu einer geradlinigen Schwingung erzeugt Röntgen zuerst eine kreisförmige Schwingung, und schlägt darauf in tangentialer Richtung gegen die herankommende Kugel; letztere beschreibt dann eine geradlinige Bahn, deren Richtung abhängt von der Stelle des Kreises, wo die Kugel getroffen wurde, also vom Gangunterschiede.

Da die Schläge stets möglichst gleich stark geführt werden müssen, so gehört einige Uebung zu diesen Versuchen.

Ueber Explosionswellen hat Berthelot Versuche angestellt,[1]) aus denen sich ergiebt, daß solche Wellen ihre charakteristischen Eigenschaften und bestimmten Gesetze nur bei der Detonation von Gasen besitzen, während bei der Explosion von Flüssigkeiten und festen Körpern diese Eigenschaften und Gesetze nur theilweise zur Geltung kommen.

In Gasgemischen erzeugt jede Detonation eine eigentliche Welle, welche den Gesetzen der Fortpflanzung wellenförmiger Bewegungen, wie des Schalles folgt. Die dabei beobachteten Geschwindigkeiten nehmen zu bis zu 2800 m in der Secunde, je nach der bei der Detonation entwickelten Wärme; denn die Gase behalten bei der Fortpflanzung der Bewegung die ganze durch die chemische Reaction erzeugte lebendige Kraft, d. h. die ganze bei der Detonation entwickelte Wärme. Die Drücke müssen sich also in einem detonirenden Gase so schnell entwickeln, daß ein Wärmeverlust durch Strahlung und Leitung sich nicht in merklicher Weise geltend macht, auch ist jede beträchtliche Dissociation der entwickelten Gase ausgeschlossen.

Diese Sätze sind aus drei älteren Versuchsreihen Berthe-

---

1) Comptes rendus T. CXII, p. 16.

lot's abgeleitet. Zunächst hat derselbe bewiesen, daß die Geschwindigkeit einer Explosionswelle unabhängig ist vom Druck, wenn derselbe 2 Atmosphären nicht übersteigt und im Verhältniß 1 : 3 variirt. Die Geschwindigkeit ergab sich ferner gleich groß in einer Kautschukröhre und in einer Metallröhre, obgleich beide im Bezug auf Wärmestrahlung und Leitung sich ganz verschieden verhalten. Dann hat Berthelot gezeigt, daß die Drücke in einem explosiven Gemisch, wenn dasselbe bei verschiedenen Anfangstemperaturen abgebrannt wird, sich ungefähr wie die Dichten der Gase verhalten. Dasselbe Resultat ergab sich endlich in noch strengerer Weise bei Versuchen mit Mischungen von isomeren Gasen, d. h. von Gasen, welche dieselben Verbrennungsproducte geben, aber Wärmemengen entwickeln, die vom Einfachen bis zum Doppelten variiren können.

Dieselben Erscheinungen hat nun Berthelot auch an festen und flüssigen Explosivstoffen studirt. Einige derartige Versuche hatte er allerdings schon früher angestellt und beispielsweise mit Nitromannit in Bleiröhren eine Maximalgeschwindigkeit von 7700 m in der Secunde erhalten. Zu seinen neuen Versuchen aber wählte er Methylnitrat, eine sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, welche ihrer chemischen Zusammensetzung nach beim Verbrennen entweder Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff und Wasser oder Kohlensäure, Stickstoff, Wasserstoff und Wasser geben kann. Beim Verbrennen giebt 1 kg Methylnitrat 870 Lit. Verbrennungsproducte und entwickelt 1431 Calorien; bei Nitroglycerin betragen diese Größen 713 Lit. und 1459 Calorien, bei Nitromannit 692 Lit. und 1427 Calorien, bei Schießbaumwolle 856 Lit. und 1010 Calorien für 1 kg: der Druck bei Explosion des Methylnitrats beträgt bei der Dichte 1·182 pro Volumen ungefähr 10600 kg.

Eine Schwierigkeit bereitete der Umstand, daß kein Behälter der Gewalt der Explosion zu widerstehen vermochte, vielmehr alle zertrümmert wurden. Zur Verwendung kamen Kautschukröhren, Glasröhren von verschiedener Wanddicke, Röhren aus Britanniametall und solche aus Stahl. In der Kautschukröhre ergab sich die Geschwindigkeit von 1616 m in der Secunde, sie wurde in lange, unregelmäßige Streifen zerrissen. In Glasröhren von der Wanddicke von 4·5 mm, 2 mm und 1 mm betrug die Geschwindigkeit 2482 m, 2191 m und 1890 m; diese

Röhren wurden stets in der Nähe ihres Anfangs zertrümmert. In Britanniametallröhren ergaben sich 1230 m und in Stahlröhren 2084 bis 2155 m Geschwindigkeit. Die ersteren wurden noch schneller zerstört als die dünnste Glasröhre, aber auch die Stahlröhren wurden aufgerissen und meist in dünne Streifen gespalten.

Daß die Geschwindigkeit in der Stahlröhre, obgleich größer als in der Kautschukröhre, doch nicht die in den dicksten Glasröhren erreichte, ist der Rigidität der letzteren zuzuschreiben. Alle diese Geschwindigkeiten sind aber kleiner als die von 6000 und 8000 m, welche mit comprimirten festen Substanzen, wie Schießbaumwolle, und pulverförmigen, wie Nitromannit und Pikrinsäure erhalten wurden.

Die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Explosionswelle fortpflanzt, hängt hiernach einestheils von der Natur der Hülle ab: die widerstandsfähigsten und starrsten Röhren, welche die größten Drücke aushalten, pflanzen auch die Explosion mit der größten Geschwindigkeit fort bevor sie springen.

Diese Geschwindigkeit hängt aber auch ab von der Structur des Explosivkörpers: Nitroglycerin gab in Bleiröhren von 3 mm lichter Weite Geschwindigkeiten von 1300 m, Dynamit solche von 2700 m. Das reine Glycerin, welches eine zähe Flüssigkeit bildet, überträgt den Stoß weniger gleichmäßig als die mit dieser Flüssigkeit getränkte Kieselerde (Dynamit); noch beträchtlichere Wirkungen erzeugt Glimmerdynamit. Ebenso ergaben Nitromannit (bei der Ladungsdichte 1·9), eine feste krystallinische Substanz, und krystallisirte Pikrinsäure in Bleiröhren bedeutend größere Geschwindigkeiten als das flüssige Methylnitrat, nämlich 7700 m und 6500 m. Der Gegensatz zwischen den krystallisirten Salpetersäureverbindungen und dem flüssigen Methylnitrat entspricht dem Unterschied zwischen Dynamit und Nitroglycerin.

Geradlinige Ausbreitung des Schalles. — Das Licht pflanzt sich bei ungestörter Ausbreitung in gerader Linie fort, wir sehen einen leuchtenden Punkt nur, wenn sich zwischen ihm und dem Auge eine gerade Linie ziehen läßt. Den Schall dagegen hört man um die Ecke, und oft ist man schlechterdings nicht im Stande anzugeben, woher ein Schall kommt. Gleichwohl sprechen gewisse Erscheinungen, die man bei sehr schwachen Schallquellen beobachten kann, für die geradlinige Ausbreitung

des Schalles. So kann man beispielsweise eine kleine Damenuhr ganz nahe vor das Gesicht halten, ohne ihr Ticken zu hören, während man dasselbe noch in der Entfernung von mehr als einem Meter wahrnimmt, wenn man das Ohr in gerader Richtung der Uhr zukehrt. Auf eine andere Schallquelle, welche die geradlinige Ausbreitung des Schalles in noch viel auffälligerer Weise zeigt, ist S. Kalischer gestoßen;[1]) bei dieser scheint weniger die Schwäche des Schalles als die Höhe der Töne maßgebend zu sein.

Ein Eisendrahtbündel in einer Spirale, die von einem intermittirenden Strome durchlaufen wird, giebt klirrende Töne, welche bei geeigneter Stellung des Ohres ziemlich kräftig erscheinen und noch in einer Entfernung von 3 m gehört werden, aber, wie es scheint, nur dann, wenn von einem Punkte des aus der Spirale hervorragenden Bündels ein geradliniges Schallstrahlenbündel nach dem Innern des Ohres gelangen kann. Dagegen kann man das Gesicht ganz dicht über die Spirale beugen, ohne etwas zu hören, wenn man nicht das Ohr dem Drahtbündel zuneigt.

Man erkennt die geradlinige Ausbreitung des Schalles am besten, wenn man die Spirale mit ihrem Drahtkern, durch Korkstücke gestützt, auf einen Tisch legt und sich dann, das Ohr dem Drahtbündel zugewandt in einer gewissen Entfernung dem Ende desselben gegenüber aufstellt, so daß man das Klirren vollkommen scharf hört. Bei einer geringen Drehung des Kopfes verschwindet dann der Ton vollkommen, und zwar nahezu plötzlich. Die Wahrnehmung dieser Töne ist am vollkommensten in einer gewissen Entfernung, die bei Kalischer's Versuchen 1·5 m betrug. Nähert man sich dann bei unveränderter Kopfhaltung dem Drahtbündel, so werden die Töne schwächer, und in etwa 0·5 m Entfernung bis zur größten Nähe hört man Nichts mehr; entfernt man sich dagegen von dem Orte des deutlichen Hörens aus weiter von der Schallquelle, so verschwinden die Töne ebenfalls.

Das Tönen der Drahtbündel hört sich an wie das Zirpen der Grillen, und es scheinen diese hohen Töne zu sein, die vorwiegend in gerader Linie sich fortpflanzen.

---

1) Wiedemann's Ann. Bd. 141, S. 756.

Wahrnehmung tiefer Töne. — Schon vor langer Zeit hat H. v. Helmholtz darauf hingewiesen, daß zur Ermittelung der Grenze der tiefsten Töne nicht nur die Hervorbringung sehr starker Lufterschütterungen nöthig ist, sondern daß man denselben auch die Form der einfachen pendelartigen Schwingungen giebt. Ist diese letztere Bedingung nicht erfüllt, so ist man nicht sicher, ob die gehörten tiefen Töne dem Grundtone oder den Obertönen der Luftbewegung angehören.

Anton Appunn in Hanau hat nun zu dem angegebenen Zwecke eine 1 mm dicke, 12 mm breite und 420 mm lange Metalllamelle hergestellt, deren freies Ende eine runde Metallscheibe von 40 mm Durchmesser trägt, welche zur Verstärkung der durch die Schwingungen der Lamelle hervorgerufenen Lufterschütterungen dienen soll. Die Lamelle ist mit einer von 4 bis 24 gehenden Scala versehen, deren Theilstrich 24 der Scheibe zunächst liegt, während sich 4 am andern Ende befindet. Klemmt man die Metalllamelle an einem bestimmten Theilstriche in einen Schraubstock ein, drückt die Scheibe bei Seite und läßt sie dann vorsichtig los, so entstehen ebensoviele Doppelschwingungen als die dem Theilstriche beigeschriebene Zahl angiebt. Damit sich keine Schwingungsknoten für Obertöne bilden, ist ein 50 mm langer Tuchring auf den Stab gezogen, welcher stets in die Mitte der jeweiligen Länge gebracht wird. Man überzeugt sich, daß in der That die durch Schwingungen der Metalllamelle erregten Töne frei von Obertönen sind.

Was nun die Wahrnehmung sehr tiefer Töne anlangt, so erfordert dieselbe nach Appunn[1]) viel Uebung. Derselbe hat viele Hörversuche mit Musikern und Dilettanten angestellt, indem er mit 24 Schwingungen begann, die allgemein als bestimmter musikalischer Ton wahrgenommen wurden, und dann die Schwingungszahl immer um eine Schwingung verminderte, indem er die Länge des schwingenden Theiles der Metalllamelle um einen Scalentheil verlängerte. Dabei wurden 10 Schwingungen in der Regel bestimmt noch als Ton wahrgenommen, 9 dagegen nur unbestimmt, 8 nur in drei Fällen. Wurden aber die Töne in aufsteigender Folge den Hörern vorgeführt, so wurden

1) Appunn, Akustische Versuche über Wahrnehmung tiefer Töne. Ber. der Wetterauischen Ges. 1889, S. 37.

erst 11 bis 12 Schwingungen als Ton empfunden. Es mußte also das Ohr erst auf die Wahrnehmung der tiefen Töne vorbereitet, die den tiefen Tönen entsprechenden Hörfasern ... zu den ungewohnten Functionen angeregt, aufgeweckt werden."

Eine interessante physikalische Untersuchung des französischen Accentes haben Ed. Schwan und E. Pringsheim durchgeführt. Es handelte sich dabei zunächst um die mit dem Ohr schwierig zu entscheidende Frage nach der Lage des französischen Accentes, über welche bei den Philologen die größte Meinungsverschiedenheit herrscht.[1]) Verschiedene Beobachter glauben nämlich beim Anhören desselben gesprochenen Wortes den Accent auf verschiedenen Silben zu hören, ja der Hörer findet ihn oft auf einer ganz andern Silbe als der, auf welche der Sprechende ihn absichtlich gelegt zu haben meint. Die Hervorhebung eines Vocales vor den benachbarten kann aber geschehen durch verlängerte Dauer, durch veränderte Tonhöhe und durch Steigerung der Intensität.

Um nun Dauer, Tonhöhe und Intensität eines jeden Lautes festzustellen, wurde ein Phonautograph von König und Scott verwendet. An dem engeren Ende eines parabolischen Schalltrichters aus Blech war mit Hilfe einer Messingfassung eine feine kreisförmige Kautschukmembran von 6 cm Durchmesser befestigt, welche in ihrer Mitte eine als Schreibstift dienende konische Glasröhre von 1 bis 2 mm äußerem Durchmesser und 9 cm Länge trug, deren freies Ende rechtwinklig umgebogen und zu einer feinen Spitze ausgezogen war. Geräth nun die Membran, wenn in den Schallbecher gesprochen wird, in Schwingungen, so macht der Schreibstift diese Bewegungen mit und zeichnet eine stetige krumme Linie auf ein berußtes Papier, welches an einer in gleichförmiger Rotation begriffenen Trommel befestigt ist. Dicht neben dieser Curve zeichnete aber auch eine elektromagnetisch bewegte Stimmgabel mittels einer an ihr befestigten Spitze ihre Schwingungen auf, und da die Anzahl der Schwingungen, welche diese Stimmgabel in der Secunde machte, bekannt war, so konnte man die Zeit, in welcher ein

1) Der französische Accent, eine phonetische Untersuchung von Ed. Schwan und E Pringsheim. Sonderabdruck a. d. Archiv f. d. Studium der neueren Sprachen u. Litteraturen. Leipzig 1890. Auszug von Pringsheim in der „Naturw. Rundschau" 1891, No. 12.

bestimmter Theil der ersten Curve aufgezeichnet wurde, genau ermitteln und daher auch Dauer, Schwingungszahl und Amplitude der Bewegungen der Membran aus der vom Schreibstift aufgezeichneten Curve entnehmen.

Bevor man jedoch weitere Schlüsse aus diesen Curven ziehen darf, muß man wissen, zunächst in welcher Beziehung Dauer, Schwingungszahl und Amplitude dieser Curven zu den entsprechenden Größen der Luftschwingungen stehen, welche die Membran in Bewegung setzen, und ferner, von welchen Eigenschaften der Schallbewegung in der Luft die Empfindung der Höhe, Dauer und Intensität eines Tones abhängig ist.

In letzterer Hinsicht wissen wir nun, daß die Dauer der Schallempfindung gleich ist der Dauer der Schallbewegung in der Luft und daß die Empfindung der Tonhöhe nur von der Schwingungszahl abhängt. Wenn nun auch beim gesprochenen Worte die Schwingungsdauer sich ändert, so können wir doch, indem wir die Anzahl der Schwingungen während eines Bruchtheils der Secunde zählen, die Anzahl der Schwingungen berechnen, welche bei Fortdauer dieser Bewegungsart in der Secunde gemacht werden würde und also die augenblickliche Tonhöhe ermitteln.

Die Intensität des Tones ist physikalisch bestimmt als die lebendige Kraft der Schallbewegung, sie ist also proportional dem Quadrat der Amplitude und dem Quadrat der Schwingungszahl. Aber die Intensität der Schallempfindung ist nicht proportional der lebendigen Kraft der Schallbewegung, sondern hängt in noch unbekannter Weise von der Tonhöhe ab. Man muß sich daher bei Schätzung der physiologischen Schallintensität aus der Größe der Amplitude auf Töne von nahezu gleicher Höhe beschränken.

Durch besondere Versuche hat sich ergeben, daß Dauer und Schwingungszahl eines Tones genau übereinstimmen mit Länge und Schwingungszahl der entsprechenden Curve des Phonautographen; die Tonstärke aber wird von keiner Membran richtig wiedergegeben, vielmehr zeigt jede Membran gegen Töne verschiedener Höhe verschiedene Empfindlichkeit.

Bei den Versuchen wurden die zu untersuchenden Worte von einigen Franzosen in den Schallbecher gesprochen, die Curven mit Schellack fixirt und mit der Lupe untersucht. Die Ampli-

tuden waren fast stets unter 0·5 mm. Um auch zu wissen, welcher Theil der Curve einem jeden Laut und einer jeden Silbe entspricht, wurden die zu untersuchenden Worte mehrmals lautirt in den Apparat hinein gesprochen, z. B. midi, i, mi, midi, i, di, midi. Gelang es auch nicht immer, die Grenze der einzelnen Laute in der Tonschrift ganz sicher festzustellen, so war dies doch mit ausreichender Genauigkeit möglich.

Aus den Curven des Phonautographen wurden dann wieder neue abgeleitet, indem man die Zeit als Abscisse, die Schwingungszahl als Ordinate abtrug und auch den durch Schätzung der Amplituden ermittelten ungefähren Verlauf der Intensität aufzeichnete. Diese Curven, welche Tonhöhe, Tonstärke und Dauer der einzelnen Laute zeigten, dienten zur Beantwortung der philologischen Frage. Eine endgültige Entscheidung derselben gestattete jedoch das vorliegende beschränkte Material noch nicht, nur der Satz konnte festgestelt werden, daß zweisilbige Worte gleich stark und gleich lang betonte Vocale haben.

Von weiteren Wahrnehmungen verdienen noch folgende Erwähnung.

Die Dauer der einzelnen Silben beträgt 0·1 bis 0·5 Secunden. Die kürzeste Silbe é in été bestand bei verhältnißmäßig langsamem Sprechen aus nur 22 Schwingungen; und trotzdem war das Ohr im Stande, nicht nur den Ton zu hören, sondern auch den Laut deutlich zu verstehen, sowie verschiedene Betonungen und feine Nüancen seiner Aussprache zu bemerken. Vielfach wurden auch zwischen den einzelnen Silben eines Wortes Pausen von 0·03 bis 0·2 Secunden beobachtet.

Merkwürdige Verschiedenheiten zeigen die Tonschriften am Schlusse eines Wortes, je nachdem dasselbe in der Mitte oder am Ende eines Satzes steht. Im letzteren Falle, und bis zu einem gewissen Grade auch bei einzeln ausgesprochenen Worten, schließt sich an die eigentliche Wortcurve noch eine bei verschiedenen Worten fast gleiche, in Tonhöhe und Stärke allmählich abnehmende, dem Sinken der Stimme entsprechende Curve.

Den einzelnen Vocalen und Consonanten entsprechen charakteristische Curven, besonders zeichnen sich n, l, b und d durch Schwingungen von großen Wellenlängen aus. Die Consonan-

ten sind besonders stark ausgebildet am Anfang der Worte. Benachbarte Consonanten und Vocale beeinflussen einander.

Telephonische Wiedergabe der Sprache. — Wie bekannt, giebt das Telephon die menschliche Sprache nicht getreu ihrem ursprünglichen Charakter wieder, sondern es ertheilt ihr eine unangenehme näselnde Klangfarbe. Diese wird nach Mercadier veranlaßt durch die Schwingungen, welche von dem Grundtone und den Obertönen der Telephonplatte herrühren und die sich über die durch die Stimme erzeugten legen, ohne mit ihnen zu verschmelzen. Durch sie werden dann die zum Empfänger gelangenden elektrischen Wellen, die Molecularbewegungen des empfangenden Telephons und die zum Ohre des Hörers gelangenden Schallwellen gestört.

Wenn dies die richtige Erklärung für den erwähnten Uebelstand ist, so muß sich der letztere vermeiden lassen durch Anwendung einer Platte, deren Grundton höher ist als die Grenze der in der articulirten Sprache erzeugten Töne, also bei Männern höher als c_2 (Schwingungszahl 522) und bei Frauen höher als c_3 (1044 Schwingungen in der Secunde). Es wird nämlich die Stimme in der Regel den Grundton und die Obertöne einer solchen Platte nicht erregen, und wegen der Starrheit der letzteren wird auch zu der Erregung eine viel größere Energie nöthig sein als beim Sprechen gewöhnlich entwickelt wird. Die von Mercadier angestellten Versuche haben diese Vermuthung bestätigt: ein Diaphragma von 100 mm Durchmesser und 1 mm Dicke und ebenso ein anderes von 30 mm Durchmesser und 0·1 mm Dicke, in passende Telephone eingespannt, änderten den Klang der Stimme nicht merklich.

Ferner besitzen die Telephone die unangenehme Eigenschaft, gewisse Consonanten, Vocale und Silben, wie b, p, r, k, a, o, an, on u. s. w. bedeutend zu verstärken, andere dagegen, wie l, s, z, i, e, u zu schwächen, so daß man manchmal kaum den Sinn der Worte zu erfassen vermag. Theilweise rührt dieses her von der Gestalt und Oeffnung der Mundhöhle beim Aussprechen dieser Laute, wodurch die Energie von vorn herein eine verschiedene wird, und in sofern ist dieser Fehler nicht zu beseitigen.

1) Comptes rendus T. CXII, p. 156.

Theilweise aber wird dieser Uebelstand auch durch die Obertöne der Platte veranlaßt und hört mit diesen auf.

Endlich entstehen bei vielen Telephonen allerlei Nebengeräusche. Manchmal ist es ein schwaches metallisches Klirren, nur feinen Ohren hörbar, welches bei Anwendung von Platten mit hohem Grundton verschwindet, vielleicht weil es seiner Höhe wegen nicht mehr wahrgenommen wird. Ein anderes viel lauteres und tieferes Nebengeräusch rührt von der im Telephon abgesperrten Luft her; dasselbe wird vermieden, wenn man unterhalb der Platte nur eine sehr kleine Kammer übrig läßt, indem man das Innere des Telephons mit Filz auskleidet.

Auf solche Weise kann man nach Mercadier wenigstens einen Theil der Uebelstände beseitigen, an welchen die Wiedergabe der Sprache durch das Telephon leidet.

Wärmelehre.

Neubestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes. — Mit Hilfe eines von Prof. Puluj schon vor längerer Zeit angegebenen, neuerdings verbesserten Apparates hat S. Sahulka das mechanische Aequivalent der Wärme in der Weise bestimmt,[1]) daß bei den Versuchen die durch Reibung erzeugte Wärme gleich war der durch Ausstrahlung an die Luft abgegebenen.

Indem wir bezüglich der Einzelheiten der Einrichtung des Apparates auf die citirte Quelle verweisen, mögen hier nur die Grundzüge seiner Einrichtung Platz finden. Mittels Schwungrad und Schnur wird eine verticale Achse in Rotation versetzt, deren oberes Ende sich zu einer Büchse erweitert, die ein Klemmfutter von Hartgummi enthält. Dieses letztere ist mittels einer Schraube mit einem nach oben sich erweiternden eisernen kegelförmigen Gefäße verschraubt: die Schraube ist vom Kegel durch einen Beinring isolirt und mit einer sie vor Wärmeaufnahme und -Abgabe schützenden Glimmerplatte geschieden. In dem äußeren Kegel sitzt, nicht ganz bis auf den Boden reichend und oben

1) Wiedemann's Ann. Bd. 41, S. 748. Daselbst ist der Apparat in seiner neuen Einrichtung beschrieben; eine Beschreibung des älteren Apparates, der 1878 auf der Pariser Ausstellung zu sehen war, hat Puluj in Poggend. Ann. Bd. 157, S. 437, gegeben, auch befindet sich eine solche in Pfaundler's Lehrb. der Physik und Meteorologie.

hervorragend ein innerer Kegel, in dessen Deckel ein Hals eingeschraubt ist. Dieser innere Kegel wird mit Quecksilber gefüllt, in welche ein in Fünftelgrade getheiltes Thermometer taucht. An dem Halse aber ist ein horizontaler Hebel angebracht, von dessen Ende, rechtwinklich gegen die Ruhelage, ein Faden ausgeht, der über eine Rolle läuft und ein Schälchen trägt, auf welches man Gewichte legt, welche bei der Rotation des äußeren Kegels die Reibung zwischen den Kegelwänden überwinden sollen. Ein horizontaler Kreisbogen dient zur Messung des Ausschlages des Hebels, die Anzahl der Umdrehungen wird durch einen Tourenzähler ermittelt.

Bei den Versuchen wurde zunächst das Quecksilber vor dem Einfüllen in den inneren Kegel bis auf ungefähr 70° erwärmt; dann wurde die Achse in Rotation versetzt und ein passendes Gewicht in die Schale gelegt, um die Reibung zu überwinden. Es wurde so rasch gedreht, daß das Hebelende möglichst auf derselben Stelle des Kreisbogens stehen blieb. Sobald dann das eingetauchte Thermometer beständig dieselbe Temperatur anzeigte, wurde der Tourenzähler eingeschaltet; die ausgestrahlte Wärme war dann gleich der durch Arbeit erzeugten. Außer den Beobachtungsgrößen: Tourenzahl n in der Secunde, Zimmertemperatur α, Temperatur des Calorimeters ϑ, Länge l des Hebels, Belastung P desselben, Ausschlag φ, Wasserwerth c des Calorimeters, bedarf es zur Ermittelung des mechanischen Aequivalentes der Wärme J noch der Geschwindigkeit R der Abkühlung des Calorimeters in einer Secunde bei 1° Temperaturdifferenz zwischen dem Calorimeter und der Luft. Diese wurde bestimmt durch Messung der Temperaturabnahme des Calorimeters innerhalb eines kurzen Zeitraumes, während der Hebel entfernt war, also keine Wärme durch Reibung erzeugt wurde.

Als Mittel aus vierzehn Versuchen erhielt Sahulka für das mechanische Aequivalent der Wärme den Werth

$$J = 426{\cdot}262 \text{ mkg},$$

mit einem mittleren Fehler bei den einzelnen Versuchen von $\pm$ 2·479 mkg.

Thermometer. — Daß der Siedepunkt mit der Erhebung im Gebirge infolge der Verminderung des auf dem Wasser lastenden Luftdruckes niedriger wird, hat zuerst J. A. de Luc nachgewiesen, namentlich auf seiner Reise nach dem Mont Buet

Ende August 1770.[1]) Durch diese Entdeckung war die Möglichkeit eröffnet, statt des Barometers das bequemer transportable Thermometer als Instrument zum Höhenmessen zu verwenden, indem man dasselbe mit einem Siedegefäß verbindet. Indessen hat erst Wollaston 1817 das Thermobarometer oder Siedethermometer als ein zur Höhenmessung brauchbares Instrument hingestellt.[2]) Seitdem sind verschiedene Formen für diese Instrumente in Vorschlag gebracht worden. Um zu erfahren, ob die neueren Siedethermometer als Ersatz für Quecksilberbarometer, namentlich auf Reisen zur Controlirung der Aneroidbarometer dienen können, hat Prof. W. Jordan in Hannover 1889 einen Siedeapparat vom Mechaniker R. Fueß in Berlin mit zwei von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüften Thermometern von Jenenser Glas angeschafft und dieselben an 16 Tagen zwischen 6. Januar und 19. Mai 1890 mit zwei Quecksilberbarometern, einem Stand-Gefäßbarometer von Sickler in Karlsruhe und einem Reise-Heberbarometer von F. Fueß in Berlin, verglichen. Dabei hat sich ergeben,[3]) daß in Hinsicht auf die unregelmäßigen Fehler das Siedethermometer nicht nur einem gewöhnlichen Reise-Quecksilberbarometer von 6 bis 7 mm Röhrenweite gleichwerthig, sondern daß es sogar genauer als ein solches ist. Aber auch im Bezug auf die Beständigkeit hat Jordan mit beiden Thermometern im Laufe von fünf Monaten die besten Erfahrungen gemacht, und daher glaubt er, daß solche Thermometer in compendiöser Verpackung als Ersatz des leicht zu beschädigenden, unhandlichen 80 cm langen Quecksilberbarometer auf Reisen zu empfehlen sind.

Ueber das Prinzip, nach welchem Fahrenheit seine Thermometerscala construirt hat, sind von Arthur Gamgee einige historische Bemerkungen veröffentlicht worden.[4]) Nach Gamgee waren die ersten von Fahrenheit hergestellten Thermometer zugesiegelte Weingeistthermometer, auf deren Scala zwei Punkte auf folgende Weise bestimmt waren. Der Nullpunkt, der die niedrigste erreichbare Temperatur darstellen sollte, wurde

---

1) De Luc, Untersuchungen über die Atmosphäre u. s. w. A. d. Franz. Leipzig 1778. Th. 2, S. 418 u. f.
2) Philos. Trans. 1817, p. 183.
3) Ztschr. f. Instrumentenkunde, October 1890, S. 341.
4) Nature XLIII, p. 119.

durch Eintauchen der Thermometerkugel in eine Mischung von Eis und Salz erhalten, der andere Punkt aber durch Einführung in die Achselhöhle oder den Mund eines gesunden Mannes. Den Zwischenraum zwischen beiden Punkten theilte Fahrenheit in 24 Haupttheile, deren jeder wieder in vier kleinere Theile zerfiel. Er scheint hierbei lediglich durch das auch sonst von ihm angewandte Duodecimalsystem geleitet worden zu sein. Bei den späteren Weingeist- und Quecksilberthermometern wurden Haupt- und Nebentheile nicht mehr unterschieden und Fahrenheit gab zwischen den beiden festen Punkten 96 gleiche Theile (Grade) an. Bei diesen späteren Thermometern wurde die Stelle des 32. Grades, unser Nullpunkt, durch Eintauchen der Thermometerkugel in schmelzendes Eis bestimmt. Zur Herstellung von Quecksilberthermometern schritt Fahrenheit in der Absicht, mit ihrer Hilfe den Siedepunkt des Wassers zu ermitteln. Zu dem Zwecke setzte er die auf die beschriebene Art construirte Scala nach oben weiter fort, in einigen Fällen bis 600 Grad. Als Ergebniß des Experimentes fand er dann den Siedepunkt des Wassers bei mittlerem Atmosphärendruck bei 212 Grad. Die von Maxwell und Tait ausgesprochene Vermuthung, daß die Eintheilung des Intervalles zwischen dem Gefrierpunkt und dem Siedepunkt des Wassers in 180 Grad der Eintheilung des Halbkreises in ebensoviel Grad nachgeahmt sei, ist historisch unbegründet.

Wärme-Ausdehnung. — Während die tropfbaren Flüssigkeiten im Allgemeinen sich bei 1° Temperaturzunahme um einen um so größeren Theil ihres ursprünglichen Volumens ausdehnen, je höher ihre Temperatur ist, besitzen die festen Körper zwischen 0° und 100° eine nahezu gleichförmige Ausdehnung. Für sehr hohe Temperaturen verhält es sich indessen doch anders; so hat Le Chatelier die Ausdehnungscoëfficienten einer Anzahl Metalle erheblich größer bei ungefähr 700° gefunden, als dieselben nach Fizeau's Bestimmung bei 40° sind.[1]) Es ist hiernach der Ausdehnungscoëfficient von

	bei 40°	bei 700°
weichem Eisen	0·00001200	0·00001450
Kupfer	1700	2000
Aluminium . .	2310	3150

1) Comptes rendus T. CVIII, p. 1096.

	bei 40°	bei 700°
Silber	1920	2050
Platin	900	1130

Es ließen sich daher auch für geringere Temperaturabweichungen ähnliche Verschiedenheiten der Ausdehnungscoëfficienten erwarten, und solche sind in der That von Zakrzewski für Glas, Eisen und Kupfer festgestellt worden.[1]) Stäbe dieser Substanzen wurden in einem geeigneten Thermostaten auf Temperaturen von 100°, 0°, — 78·4° und — 103·5° gebracht, welche durch kochendes Wasser, schmelzendes Eis, eine Kältemischung von Aether und fester Kohlensäure und durch flüssiges, unter Atmosphärendruck siedendes Aethylen hergestellt wurden, außerdem aber auch bei Zimmertemperatur (20 bis 25°) beobachtet. Mit Hilfe der Ocularmikrometer fester Mikroskope wurden die Längenänderungen der Stäbe gemessen und daraus folgende Werthe für die linearen Ausdehnungscoëfficienten abgeleitet:

Temperaturintervall	Glas	Eisen	Kupfer
+ 100° bis + 25° .	0·00000898	0·00001252	0·00001753
+ 25 „ 0 .	874	1232	1699
0 „ — 78 .	756	1070	1602
— 78 „ — 103 .	624	1020	1516

Merkwürdig erscheint die plötzliche Aenderung beim Eisen zwischen 0° und — 78°. Als allgemeines Resultat aber stellt sich die Abnahme des linearen Ausdehnungscoëfficienten bei abnehmender Temperatur heraus.

Diese Veränderlichkeit des Ausdehnungscoëfficienten ergiebt sich auch aus den folgenden von R. Benoît gefundenen Zahlen,[2]) welche mit 0·000000001 multiplicirt diesen Coëfficienten bei der Temperatur von t° angeben, und zwar unter A für ein Hartglas-Quecksilber-, unter B für ein Wasserstoff-Thermometer:

	A	B
Quarz in Richtung der Achse . .	·7123·3 + 8·44 t;	7161·4 + 8·01 t
„ senkrecht zur Achse . .	13185·0 + 12·40 t;	13254·6 + 11·63 t
Beryll in Richtung der Achse .	—1342·2 + 4·05 t;	—1347·8 + 4·12 t
„ senkrecht zur Achse . .	996·3 + 4·63 t;	1002·5 + 4·57 t
Kalkspath in Richtung der Achse	25006·0 + 13·25 t;	25135·3 + 11·80 t
„ senkrecht zur Achse .	—5550·6 + 1·07 t;	—5578·2 + 1·38 t

1) Bulletin etc. Cracovie. Déc. 1889.
2) Beibl. zu Wiedem. Ann. Bd. 14, S. 265.

	A	B
Reines Platin	8855 + 1·74t;	8901 + 1·21t
Reines Iridium	6325 + 3·58t;	6358 + 3·21t
10 Platin + 100 Iridium	8600 + 2·19t;	8644 + 1·70t
Englisches Münzgold (11/12 fein)	14497 + 4·03t;	14571 + 3·19t
Stahl geglüht	10353 + 5·80t;	10406 + 5·21t
Messing I	18666 + 6·58t;	18759 + 5·55t
" II	18745 + 6·37t;	18839 + 5·33t
" III	18361 + 6·21t;	18453 + 5·19t
" IV	17850 + 5·55t;	17939 + 4·56t
Bronce I	17465 + 5·93t;	17552 + 4·96t
" II	17451 + 6·50t;	17538 + 5·54t
Schwach phosphorhalt. Bronce, geglüht	16492 + 5·99t;	16575 + 5·08t
" " " gehärtet	16582 + 5·54t;	16664 + 4·62t
Stark " " geglüht	16886 + 6·04t;	16971 + 5·11t
" " " gehärtet	16909 + 5·90t;	16994 + 4·96t

Die Zusammensetzung war bei

	Messing I	II	III	IV
Kupfer	59·48	59·15	63·41	73·75
Zink	37·95	38·25	33·74	24·18
Blei	1·89	2·06	2·02	0·57
Zinn	0·36	0·30	0·22	1·52
Eisen	0·27	0·19	0·38	Spuren;

ferner bei

	Kupfer	Zinn	Phosphor
schwach phosphorhaltiger Bronce	97·6	2·2	0·2
stark " "	94·6	4·7	0·7;

Bronce I und II hatten dieselbe Zusammensetzung, nämlich 81·20 Kupfer, 8·60 Zink, 0·17 Blei, 9·87 Zinn; Bronce II war aber vor dem Verschmelzen genommen.

Vor einiger Zeit haben Vincentini und Omodei in Cagliari umfangreiche Untersuchungen über die Wärmeausdehnung binärer Metalllegirungen im flüssigen Zustande durchgeführt, welche zu den folgenden Ergebnissen geführt haben:[1])

1) Die Volumenänderung beim Mischen flüssiger Metalle ist außerordentlich gering.

2) Es läßt sich keine Beziehung feststellen zwischen den Volumenänderungen, welche die Bildung von Legirungen im festen und im flüssigen Zustande begleiten.

---

1) Atti della Real Accademia dei Lincei, Giulio ed Agosto 1888.

3) Die Dichtigkeitsänderung im Augenblicke des Erstarrens einer Legirung ist im allgemeinen geringer als den Aenderungen der einzelnen Bestandtheile im isolirten Zustande entspricht.

4) Bei den binären Legirungen von Zinn und Blei, Zinn und Wismuth, sowie Zinn und Cadmium ist im Zustande vollkommener Schmelzung die Ausdehnung gleich der Summe der Ausdehnungen der Bestandtheile.

5) Die Legirung Bi_2Pb besitzt einen viel größeren Ausdehnungscoëfficienten als der Summe ihrer Bestandtheile entspricht.

Im Anschluß an diese Arbeiten hat C. Cataneo analoge Untersuchungen bei Zinn-, Blei- und Zink-Amalgamen von verschiedener Concentration angestellt.[1] Nachdem die Amalgame aus reinen Metallen hergestellt waren, wurden zunächst die Schmelzpunkte nach der Methode des Erkaltens und Beobachtung des Temperaturverlaufes mit der Zeit vorgenommen, worauf dann die Dichtebestimmungen in gläsernen Dilatometerkugeln mit angeschmolzenen kalibrirten Capillarröhren von etwa 1·5 mm Durchmesser erfolgten. Die ziemlich schwierige Füllung der Dilatometer geschah etwa 50° über dem Erstarrungspunkte der Amalgame entweder mit Hilfe eines in das Capillarrohr eingeführten dünnen Eisendrahtes oder auch noch unter Benutzung einer Luftpumpe. Zum Erkalten diente ein Paraffinbad, das eine Erhitzung bis 350° gestattete.

Die Hauptergebnisse, zu denen Cataneo gelangte, sind folgende:

Wenn nur geringe Quantitäten Zinn, Blei oder Zink, im Quecksilber gelöst sind, so ist die Ausdehnung des Amalgames nicht gleich der Summe der Ausdehnungen der Bestandtheile;

letzteres wird aber um so mehr der Fall, je concentrirter das Amalgam ist.

Die bei den untersuchten Amalgamen auftretenden Volumencontractionen werden bei starker Concentration sehr klein.

Da die Dichten und Ausdehnungscoëfficienten von Zinn,

1) Atti di Torino XXV, p. 342. Auszug in den Beiblättern zu Wiedem. Ann. Bd. 14, S. 1187, wo auch die Mittelwerthe aus den Versuchsreihen angegeben sind.



Blei und Zink bei ihren Schmelztemperaturen mit den von Vincentini und Omodei gegebenen Werthen gut stimmen, so kann die Untersuchung concentrirter Amalgame indirect zur Bestimmung der Dichte und des Ausdehnungscoëfficienten der reinen Metalle in vollkommen flüssigem Zustande führen.

Optik.

Historische Notizen. — Ueber den Vorgang des Sehens[1]) bestanden im Alterthum zwei Hauptansichten: nach der einen, von Plato vertretenen, läßt das Auge fühlfädenähnliche Strahlen ausgehen und die Gegenstände gleichsam betasten; nach der anderen, von Demokrit und Aristoteles verfochtenen, senden die Gegenstände Lichtstrahlen in das Auge. Nach dem Bericht von Avicenna gab es noch eine vermittelnde Ansicht, der zufolge Sehstrahlen von dem Auge ausgehen, die sich mit der leuchtenden Luft vereinigen, welche dann als Werkzeug dient. Im Alterthum siegte Platos Ansicht, welche von Euklid und Ptolemäos angenommen wurde und die ihren allgemeinsten Ausdruck in der Schrift „Liber Ptolemei de Speculis" findet, die wahrscheinlich zur Katoptrik des Hero (284—221 v. Chr.) gehört. Hier wird der Satz von der Gleichheit von Einfalls- und Reflexionswinkel damit begründet, daß die Strahlen vom Auge aus möglichst bald ihr Ziel zu erreichen suchen.

Die gewöhnliche Ansicht, daß Ibn al Haitam (gest. 1038) der erste gewesen sei, der die richtige Aristotelische Anschauung wieder vertreten habe, ist nicht ganz genau, vielmehr hat derselbe verschiedene arabische Aerzte und Philosophen in dieser Hinsicht als Vorgänger gehabt. Die Anschauungen von einigen derselben hat E. Wiedemann a. a. O. zusammengestellt.

Der älteste arabische Philosoph Al Kindi (gest. um 873) huldigt allerdings noch der Platonischen Ansicht, aber alle späteren stehen auf Aristotelischem Standpunkte. Al Farabi (870—950) hat nach der Angabe des Vincent von Beauvais alle im Alterthum verbreiteten Ansichten mit Ausnahme der Aristotelischen widerlegt. „Mit ihm stimmen auch wir überein, nämlich einmal darin, daß die wahrnehmbaren Dinge zu

1) E Wiedemann in Wiedemanns Ann. Bd. 40, S. 470.

den Sinnen durch ein Medium gelangen: sie sind zuerst in diesem Medium und dann in dem Sinn, und ferner darin, daß von den Augen kein Strahl ausgeht."

Daß Al Razi (gest. 923 oder 932) ebenfalls dem Aristoteles folgt, ergiebt sich aus dem Titel einer seiner Schriften: „Das Buch darüber, wie man sieht; darin ist gezeigt, daß das Sehen nicht durch Strahlen stattfindet, die vom Auge ausgehen u. s. w." Sehr ausführlich hat Avicenna (gest. 1037) die Lehre vom Sehen im Aristotelischen Sinne behandelt. Nach den Schriften der Lauteren Brüder, eines arabischen Ordens im 10. Jahrhundert, geht das Licht von den Körpern aus, durchdringt die durchsichtigen Körper, nimmt ihre Farben an und führt sie den Augäpfeln zu, die dann mit deren Farben gefärbt werden.

E. Wiedemann hat auch noch aufmerksam gemacht[1]) auf die Untersuchungen zweier arabischer Gelehrten über den Durchgang der Lichtstrahlen durch eine Kugel, die um so interessanter sind, als es sich um ein Gebiet der Forschung handelt, in welchem die Araber, soviel bis jetzt bekannt, keine Vorgänger gehabt haben, denn es ist keine Andeutung vorhanden, daß die Griechen oder Römer sich wissenschaftlich mit der Brechung an gekrümmten Flächen beschäftigt haben, während sich bei Erörterung der Erscheinungen an den Hohlspiegeln den Arabern manche Anknüpfungspunkte an Arbeiten der Alten darboten.

Der eine dieser Gelehrten ist der Verfasser des Commentares zu der Optik des Ibn al Haitam in der Leidener Handschrift, wahrscheinlich Kamâl ed Dîn Abû al Hasan al Fârisî, von dem wir wissen, daß er einen Commentar über jene Schrift geschrieben hat. In der Einleitung zu seinem Werke erzählt der Verfasser, daß er nach Persien gereist sei, um in den dortigen Bibliotheken die Ansichten Ibn al Haitam's über die Erscheinungen zu studiren, welche man beobachtet, wenn sich ein Gegenstand, den man betrachtet, hinter Wasser oder Glas befindet, da das in Euklid's Optik Enthaltene ihm nicht genügt habe. In Persien habe er reichliche Hilfe und Unterstützung gefunden bei dem gelehrten Kotb ed Dîn Abû al Tanâ Mahmud ibn Masûd al Schîrasî (1236—1311). Dieser scheint auch der von ihm erwähnte „rechte Helfer" ge-

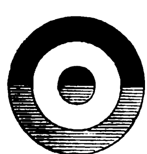
1) Wiedemann's Ann. Bd. 39, S. 565.

wesen zu sein, der ihn zur richtigen Erkenntniß der Entstehung des Regenbogens und der Höfe führte.

Bezüglich des Regenbogens weist Kamâl ed Dîn im Anschluß an Avicenna nach, daß durch blose Reflexion des Lichtes an Wassertropfen kein Regenbogen entstehen kann, worauf er dann, ganz wie bei unserer gegenwärtigen Erklärung, noch die Brechungen beim Eintritt in den Tropfen und die Reflexionen im Innern derselben zu Hilfe nimmt, und zwar wird der Hauptregenbogen durch einmalige, der Nebenregenbogen durch zweimalige Reflexion im Innern der Tropfen erklärt.

Von besonderem Interesse sind die Betrachtungen Kamâl ed Dîns über das Sehen durch eine Kugel. Im Verlauf derselben wird darauf aufmerksam gemacht, daß durch die Brechung das Licht geschwächt wird, und zwar um so stärker, je stärker die Brechung ist, ein Satz, der gewöhnlich dem gegen Ende des 13. Jahrhunderts in Italien lebenden Witelo zugeschrieben wird. Bezüglich der Strahlen die mit zweimaliger Brechung durch die Kugel gehen, wird gezeigt, daß je nach dem Abstand von der Achse die Reihenfolge der Strahlen vor dem Durchgange durch die Kugel entweder dieselbe ist wie nachher, oder die umgekehrte. Infolge davon muß auch ein Gegenstand, durch die Kugel betrachtet, verschiedenartige Bilder liefern, aufrechte, verkehrte und theilweise aufrechte, theilweise verkehrte. Dies wird durch zwei Versuche geprüft.

Fig. 13.

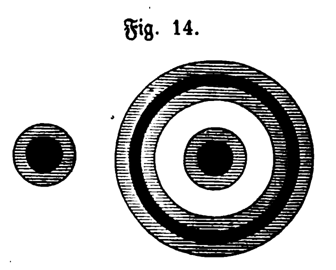


Erstens. Ein kleiner Kreis, zur Hälfte roth (in Fig. 13 schraffirt), zur Hälfte schwarz wird in einen kleinen Abstand hinter die Kugel gebracht, so daß er aufrecht und vergrößert erscheint. Bei Vergrößerung des Abstandes nimmt auch die scheinbare Größe zu, bis man einen Ring von denselben Farben sieht, innerhalb dessen der Kreis selbst noch sichtbar bleibt. Bei weiter zunehmendem Abstand nimmt die Breite des Ringes langsam zu, sein Umfang aber wird kleiner, während der Ring im Innern wächst, bis beide verschmelzen. Rückt man die Kugel noch weiter von dem Kreise ab, so erscheint derselbe umgekehrt und wird kleiner und kleiner, bis er den Blicken entschwindet.

Zweitens. Es wird ein schwarzer Kreis mit einem rothen

kreisförmigen Ringe betrachtet (Fig. 14). In größerer Entfernung hinter der Kugel erscheint derselbe in richtiger Lage. Nähert man ihn der Kugel, so wird er anscheinend größer und in einem gewissen Abstande erscheint im Innern des schwarzen Kreises ein rother. Beide Kreise rücken bei weiterer Abnahme des Abstandes auseinander, der größere nach dem Rande, der kleinere nach der Mitte, bis der Umkreis des größeren mit der Begrenzung der Kugel zusammenfällt. In einem gewissen Stadium haben wir von außen nach innen einen rothen, einen schwarzen, einen rothen, noch einen rothen und zu innerst einen schwarzen Kreis, wie dies die Figur andeutet. Bei größerer Annäherung an die Kugel verschwindet einer der drei äußeren Kreise nach dem anderen und nur die inneren Kreise bleiben übrig.

Fig. 14.



Diese Erscheinungen sind wenig bekannt und noch kürzlich hat Prof. K. Schellbach in einer Notiz „Ueber eine unbekannte Eigenschaft der Convexlinsen" auf sie aufmerksam gemacht.[1])

Die in mehrfacher Hinsicht wichtige Frage nach der Durchlässigkeit des Wassers für Lichtstrahlen von verschiedener Wellenlänge ist von G. Hüfner und E. Albrecht mit den Hilfsmitteln der Spectrophotometrie genauer untersucht worden,[2]) und es hat sich dabei ergeben, daß die Auslöschung des Lichtes durch Wasser zunimmt mit wachsender Wellenlänge. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß man die Intensitäten zweier über einander liegenden Spectra mit einem Polarisationsphotometer verglich, von denen das eine einem direct von der Lichtquelle zum Prisma gelangten Lichtstrahle entstammte, während der ursprünglich gleich intensive Strahl vor der Zerlegung durch eine Wassersäule gegangen war. Das sorgfältig destillirte Wasser, welches zur Verwendung kam, befand sich in zwei Röhren von 180 und 20 cm Länge, welche entweder einzeln oder zu einer Wassersäule von 2 m Länge ver-

1) Ztschr. f. phys. u. chem. Unterricht II (1889), S. 291.
2) Wiedemann's Ann. Bd. 42, S. 1.

bunden in den Gang des zweiten Lichtstrahles eingeschaltet wurden. Als Lichtquelle diente die Sonne. Im Folgenden sind die bei Anwendung der 180 cm langen Röhre gefundenen Procente des durchgegangenen Lichtes (α) für die zehn untersuchten Spectralgebiete, ferner die Extinctionscoëfficienten ε, d. h. die reciproken Werthe der Schichtdicken, nach deren Durchstrahlung die ursprüngliche Intensität bis auf den zehnten Theil herabgesunken ist, und endlich die Intensitäten J verzeichnet, welche das Licht nach dem Durchgange durch eine Wasserschicht von 1 cm besitzt:

Wellenlänge λ	α	ε	J
671—658 $\mu\mu$.	49·25 Proc.	0·001709	0·99610
640—622. . .	60·17	1226	0·99716
611—593. . .	63·70	1088	0·99749
582—571. . .	81·50	494	0·99885
557—546. . .	87·29	328	0·99923
531—523. . .	92·27	194	0·99950
510—502. . .	92·63	185	0·99957
491—483. . .	93·58	160	0·99967
471—465. . .	95·19	119	0·99972
452—446. . .	95·06	122	0·99972

Diese Werthe gelten für eine Temperatur von 17 bis 18° C.

Es mag noch bemerkt werden, daß bei graphischer Darstellung der Resultate die Curve der durchgelassenen Lichtmengen keinen stetigen Verlauf hat, sondern in der Gegend von D und C (λ = 589 und 656 $\mu\mu$), wo frühere Beobachter breite Absorptionsstreifen bemerkt haben, Sprünge zeigt.

Anomale Dispersion. — Vor längerer Zeit hat Kundt an einem Kobaltglase, welches er sehr intensiv blau gefärbt selbst dargestellt, die anomale Dispersion nachgewiesen, wogegen ihm dieser Nachweis bei Didymglas nicht gelingen wollte. Neuerdings aber hat A. Winkelmann an einigen von Dr. Schott in Jena hergestellten stark gefärbten Gläsern — Didym-, Uran- und Kobaltglas — die anomale Dispersion mit Sicherheit erkannt.[1]) Er bediente sich bei diesen Beobachtungen der bekannten Methode der gekreuzten Spectra, jedoch mit einer von Abbe vorgeschlagenen Modification. Ein Fern-

1) Wiedemann's Ann. Bd. 40, S. 661.

rohr wurde auf einen 5 m entfernten Spalt eingestellt, durch den ein Lichtbündel in das verfinsterte Zimmer fiel. Vor dem Spalt war ein etwa 0·5 mm dicker Draht horizontal ausgespannt und ganz nahe vor dem Fernrohr ein Glasprisma von etwa 25° brechendem Winkel mit verticaler brechender Kante aufgestellt. Nach einer passenden Drehung sieht man dann ein in horizontaler Richtung ausgebreitetes Spectrum, welches von einer horizontalen schwarzen Linie durchzogen wird. Stellt man nun zwischen Fernrohr und Prisma ein zweites Prisma, eben dasjenige der zu prüfenden Substanz, dessen brechende Kante aber horizontal liegt, so werden durch dasselbe die verschiedenen Theile des ersten Spectrums in verticaler Richtung verschieden stark abgelenkt. Anomalien der Dispersion geben sich dann dadurch kund, daß einzelne Theile des Spectrums eine stärkere oder schwächere Verschiebung in verticaler Richtung zeigen, als ihrer Lage im Spectrum entspricht. Durch diese Ablenkung in verticaler Richtung wird aber andererseits die Verfolgung der Erscheinung mit Hülfe des Fernrohrs sehr erschwert, weshalb Winkelmann an das aus dem farbigen Glase bestehende Prisma noch ein gewöhnliches Glasprisma mit gleichgroßem brechenden Winkel kittete, dessen Brechungsexponent so gewählt war, daß die Combination der beiden Prismen fast keine Ablenkung des Lichtes gab. Dadurch wurde erreicht, daß die normale Brechung des farbigen Glases aufgehoben ward, während die Anomalien der Brechung zur Erscheinung kamen. Im Fernrohr erblickte man daher nach Einschaltung dieser Combination ebenso wie früher ein horizontales Spectrum, welches aber jetzt von Absorptionsstreifen durchzogen ist und bei welchem die Brechungsanomalien sehr leicht an den Knickungen der schwarzen Linie erkannt werden.

Winkelmann fand nun bei dem Didymglas an zwei Stellen sehr deutlich eine anomale Dispersion, nämlich im rothen und grünen Theile des Spectrums, sowie Andeutungen einer solchen Dispersion in den brechbareren Theilen des Spectrums. Der brechende Winkel des Didymprismas betrug 30°14′.

Im Uranglas (brechender Winkel 29°51′) wurde an drei Stellen, entsprechend der Lage der Absorptionsstreifen, anomale Dispersion beobachtet, nämlich im Roth, zwischen Gelb und Grün, im beginnenden Blau.

Beim Kobaltglas endlich (brechender Winkel 14° 56′) ergab sich eine anomale Dispersion am Ende des Roth (nach der Seite des Violett) und weniger deutlich vor dem Grün.

Stehende Lichtwellen.[1] — Wenn die Erscheinungen des Lichtes der mechanischen Lichttheorie entsprechend durch Oscillationen des Lichtäthers erregt werden, so müssen in der Nähe eines Spiegels, auf den ein paralleles einfarbiges Lichtbündel rechtwinklig auftrifft, ganz ähnliche Erscheinungen eintreten, wie wir sie auf der Wasseroberfläche beobachten, wenn ein Wellenzug von einer festen Wand zurückgeworfen wird und nun der directe Wellenzug und der nach entgegengesetzter Richtung sich bewegende reflectirte sich treffen. Durch die Interferenz dieser beiden Wellenzüge werden nämlich stehende Wellen erzeugt. Während in dem einzelnen Wellenzuge die Stellen des größten Ausschlages der Theilchen beständig fortrücken — im Lichtstrahl um 300000 km in der Secunde — wird durch die stehenden Wellen der Raum in feststehende Abschnitte zerlegt. In Abständen von einer halben Wellenlänge beträgt der Gangunterschied der Wellen beständig ein ganzes Vielfaches einer Wellenlänge, hier ist die gegenseitige Verstärkung der beiden Wellenzüge beständig am größten, es finden die größten Ausschläge statt, es liegen hier die sogenannten Schwingungsbäuche. In der Mitte zwischen zwei Bäuchen aber haben wir Stellen, in denen der Gangunterschied beständig ein ungerades Vielfaches einer halben Wellenlänge ist, hier haben die Schwingungen beider Wellen beständig entgegengesetzte Richtung, ihre gegenseitige Vernichtung ist am stärksten, es liegen hier die Schwingungsknoten.

Vor einem ebenen Spiegel muß daher in einer zur Spiegelfläche parallelen Ebene überall der gleiche Schwingungszustand herrschen und insbesondere liegen die Schwingungsbäuche und Knoten gleichfalls in parallelen Ebenen; je zwei aufeinander folgende Ebenen desselben Systems sind um eine halbe Wellenlänge von einander entfernt, und ihr Abstand von einer Ebene des anderen Systemes beträgt eine ungerade Anzahl Viertel-Wellenlängen.

Wird dieses System stehender Wellen durch eine gegen den Spiegel geneigte Ebene geschnitten, so erhält man ein System

---

1) Wiedemanns Ann. Bd. 40, S. 203.

von parallelen, gleichweit von einander abstehenden geraden Linien, entsprechend den Ebenen der Knoten und Bäuche. Der Abstand der Geraden hängt ab von der Neigung der schneidenden Ebene gegen den Spiegel, und bei genügend schwacher Neigung muß es möglich sein, so große Abstände zu erhalten, daß man die Geraden mit Bäuchen und Knoten mit unbewaffnetem Auge unterscheiden kann. Es handelt sich nur darum, sie sichtbar zu machen. Dies hat Otto Wiener erreicht durch Anwendung leicht empfindlicher Häutchen von Chlorsilbercollodium, deren Dicke nur $1/20$ bis $1/40$ von der Wellenlänge des Natriumlichtes, also etwa 30 bis 15 $\mu\mu$ (Milliontel-Millimeter) beträgt. Es ist nothwendig, die lichtempfindliche Schicht so dünn zu machen, denn wenn die Dicke nach Hunderteln eines Millimeters zählt, wie bei den gebräuchlichen Gelatineplatten, während der Abstand zweier benachbarter Knoten sich nach Zehntausendteln berechnet, so finden etwa hundert Wellenzüge längs der Dickenausdehnung einer Platte Platz, und die Platte erscheint nach dem Belichten gleichförmig geschwärzt.

Zur Herstellung so dünner lichtempfindlicher Häutchen verwendet Wiener das im Handel in getrennten Lösungen vorkommende Chlorsilbercollodium. Die eine Lösung enthält allein das Silber-, die andere das Chlorsalz. Von jeder Lösung werden kleine gleiche Quantitäten entnommen und auf das 15 bis 20fache mit einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Aether verdünnt. Dann werden die verdünnten Lösungen im Dunkelzimmer zusammengegossen. Bringt man ein Paar Tropfen dieser Flüssigkeit auf eine Glasplatte, so verdunstet das Lösungsmittel rasch. Dem so entstehenden Häutchen kann man durch folgenden Kunstgriff eine durchweg gleiche Dicke geben: man nimmt eine zweite Glasplatte von derselben Größe und deckt sie, nachdem man einige Tropfen auf die erste gegossen, auf dieselbe, so daß die Flüssigkeit sich capillar zwischen beiden Platten ausbreitet. Hat sie den Zwischenraum völlig ausgefüllt, so zieht man die Platten rasch von einander, dreht die obere um und legt sie horizontal. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt auf jeder Tafel eine nahezu überall gleich dicke, vollkommen durchsichtige Schicht zurück, die aber eine vollkommen ausreichende Lichtempfindlichkeit besitzt.

Als Spiegel diente eine kräftig reflectirende Silberschicht,

welche auf eine ebene Glasplatte chemisch niedergeschlagen und dann mit einem weichen Lederlappen kräftig polirt worden war. Auf einer zweiten ebenen Glasplatte befand sich das dünne lichtempfindliche Häutchen. Dieselbe wurde auf die erste Platte aufgelegt, das Häutchen dem Spiegel zugekehrt. Um der Ebene des Häutchens die passende Neigung gegen den Spiegel zu ertheilen, wurde das Plattenpaar in reflectirtem Natriumlicht betrachtet und auf der einen Seite so stark zusammengepreßt, daß die dabei auftretenden Interferenzstreifen den gewünschten Abstand von 1/2 bis 2 mm erhielten. In dieser Lage wurden die Platten mit Hilfe eines harten Wachs- und Colophoniumkittes festgehalten.

Als einfarbige Lichtquelle läßt sich eine Natriumflamme nicht benutzen, weil sie selbst bei längerer Belichtung nicht merklich auf das Chlorsilbercollodium einwirkt. Dagegen erwies sich das Licht einer elektrischen Bogenlampe als recht brauchbar, weil es gerade die auf das Chlorsilbercollodium photographisch kräftig einwirkenden violetten Strahlen in besonderer Intensität aussendet und die Wellenlänge dieser wirksamen Strahlen ziemlich eng begrenzt ist. Für die endgültigen Versuche wurde ausschließlich spectral zerlegtes Licht verwendet. Das durch einen Spalt tretende Licht wurde mit einem achromatischen Linsensystem parallel gemacht, von einem Flintglasprisma zerlegt und dann mit einem zweiten achromatischen System auf dem Plattenpaar concentrirt. Das Ganze befand sich in einem von photographisch unwirksamem Licht schwach erhellten Dunkelzimmer, die elektrische Lampe war im Nebenzimmer aufgestellt. Nach einer Belichtungszeit von 1—2 Min. wurden die Platten auseinander genommen und das Häutchen wurde mit Hilfe eines Gemisches von gleichen Theilen einer zweiprocentigen Lösung von salpetersaurem Silber in Wasser und einer Pyrogallollösung (1 g Pyrogallol und 1·3—1·5 g Citronensäure auf 300 ccm Wasser) entwickelt. Man erhielt dann auf dem Häutchen abwechselnd helle und dunkle parallele Streifen von etwas geringerem Abstande als die Interferenzstreifen bei der Beleuchtung mit Natriumlicht. Wiener hat a. a. O. eine Anzahl von Reproductionen solcher Streifenbilder veröffentlicht.

Man könnte nun den Einwand erheben, daß diese Strei-

sen nicht von stehenden Wellen herrühren, sondern daß blos gewöhnliche Interferenzen fortschreitender Wellen abgebildet seien. Die Luftschicht zwischen dem empfindlichen Häutchen und dem Silberspiegel bedingt nämlich zwei Reflexionen des einfallenden Lichtes, eine im Collodium an Luft, die andere in Luft an Silber. Diese beiden Lichtbündel gelangen ebenfalls zur Interferenz, und diese Interferenzen könnten es sein, die sich auf dem Häutchen abbilden. In diesem besitzt ja die einfallende Welle gegenüber der an Luft reflectirten nur den durch die Reflexion bedingten Phasenunterschied, welcher entweder Null oder gleich einer halben Wellenlänge ist. Die Interferenz dieser Wellen mit den am Silber reflectirten erzeugt aber einerseits die stehenden Wellen, andererseits die gewöhnlichen Interferenzen fortschreitender Wellen. Beide Interferenzsysteme fallen also im Collodiumhäutchen entweder zusammen oder sind um eine halbe Streifenbreite gegen einander verschoben; ihr Verlauf aber ist der gleiche. Um nun den Einwand zu widerlegen, daß die erhaltenen photographischen Streifen allein durch Interferenz gewöhnlicher Art entständen, macht Wiener in erster Linie aufmerksam auf die Thatsache, daß die Streifen der geringsten Lichteinwirkung sich nicht merklich an Helligkeit von den außerhalb des Spectralbildes gelegenen Stellen der Platte unterschieden, auf die gar kein oder nur schwach diffuses Licht gefallen war. Wären nun die Streifen durch gewöhnliche Interferenzen hervorgerufen, so müßte sich über die Wirkung der Interferenzen die ungeschwächte Wirkung des einfallenden Lichtes legen, auch an den Stellen der Interferenzen-Minima, es müßte also auch hier eine Lichtwirkung zu beobachten sein. Daß man aber keine solche findet, ist ein Beweis dafür, daß die Wirkung des einfallenden Lichtes durch Interferenz mit dem kräftig am Silberspiegel reflectirten vernichtet wird, d. h. für das Auftreten der stehenden Wellen.

Wiener ist dem erwähnten Einwande noch auf verschiedene andere Arten entgegengetreten. So hat er statt Luft Benzol zwischen beide Platten gebracht, das nahezu den gleichen Brechungsexponenten hat wie das Collodium. Die Reflexion in dem letzteren kam dadurch in Wegfall, die photographischen Streifen aber traten auch hier in gleicher Schärfe auf.

Wiener hat diese Versuche benutzt zur Entscheidung ver-

schiedener für die Theorie der Lichtbewegung wichtiger Fragen. Zunächst suchte er die Entscheidung der alten Streitfrage nach der absoluten Phasenänderung des Lichtes bei senkrechter Reflexion herbeizuführen. Bisher war es nicht geglückt, den Schwingungssinn des reflectirten Lichtes unmittelbar mit demjenigen des einfallenden zu vergleichen. Das war jetzt möglich. Wird der Schwingungssinn durch die Reflexion umgekehrt, so wirkt unmittelbar an der reflectirenden Fläche die zurückgeworfene Welle der einfallenden entgegen, und es muß daselbst ein Schwingungsknoten entstehen. Wird der Schwingungssinn aber bei der Reflexion nicht umgekehrt, so unterstützen sich in unmittelbarer Nachbarschaft der reflectirenden Fläche die einfallende und die reflectirte Welle, und es muß daselbst ein Schwingungsbauch entstehen.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde eine mit dem empfindlichen Häutchen überzogene Glasplatte auf eine schwach gekrümmte, auf der Rückseite schwarz lackirte Glaslinse so stark aufgepreßt, daß die Mitte der dabei entstehenden Newton'schen Ringe im reflectirten Licht dunkel erschien, und auch bei weiterem Pressen dunkel blieb, ein Zeichen dafür, daß sich die Platten berührten. Nach Belichtung mit spectral zerlegtem Licht und Entwickelung entstand auf dem Häutchen ein Ringsystem mit einem Minimum der Lichtwirkung im Centrum. Nach Beseitigung verschiedener Einwände, die man gegen die Beweiskraft dieses Versuches erheben kann, kommt Wiener zu dem Ergebniß: Bei Reflexion am optisch dichteren Medium liegen die Schwingungsknoten der stehenden Wellen in Abständen gleich dem Vielfachen einer halben Wellenlänge von der reflectirenden Fläche; die Schwingungsbäuche liegen inmitten dazwischen, nämlich in Abständen gleich den ungeraden Vielfachen einer Viertel-Wellenlänge. Da auch an der reflectirenden Fläche selbst ein Schwingungsknoten liegt, so muß, entsprechend der Fresnel'schen Theorie, eine Umkehr des Schwingungssinnes bei der Reflexion erfolgen.

Eine andere bis dahin noch unentschiedene Frage war die nach der Schwingungsrichtung des geradlinig polarisirten Lichtes. Nach der mechanischen Lichttheorie sind

bei diesem Lichte die Bahnen der einzelnen Aethertheilchen gerade Linien, welche rechtwinklig zur Fortpflanzungsrichtung des Lichtes stehen und alle in einer Ebene liegen; es blieb aber zweifelhaft, ob dies die sogenannte Polarisationsebene sei, d. h. die Ebene, in welcher bei der Polarisation durch Reflexion der einfallende und der reflectirte Strahl liegen, oder ob die Schwingungen rechtwinklig zur Polarisationsebene stattfinden. Die letztere Ansicht, der auch bisher schon die meisten Physiker zustimmten, ist von Fresnel aufgestellt worden, und ihre Richtigkeit dürfte durch den gleich zu erwähnenden Versuch außer Zweifel gesetzt sein.

Dieser Versuch beruht auf einem ganz einfachen Gedanken. Läßt man ein Bündel geradlinig polarisirter Lichtstrahlen unter einem Einfallswinkel von 45° auf einen ebenen Spiegel auftreffen, so stehen die reflectirten Strahlen senkrecht auf den einfallenden. Erfolgen nun die Schwingungen in dem einfallenden Strahl senkrecht zur Einfallsebene, also parallel zum Spiegel, so sind auch die Schwingungen im reflectirten Strahl parallel zur Spiegelebene, und es müssen deshalb sich durchkreuzende Strahlen des einfallenden und des reflectirten Bündels mit einander zur Interferenz gelangen in der Weise, daß je nach dem Gangunterschiede der Wellen eine gegenseitige Zerstörung oder Verstärkung der Schwingungen eintritt. Es muß sich also, wie bei normaler Incidenz, ein Wechsel der resultirenden Schwingungsintensität von Ort zu Ort mit dem Abstand vom Spiegel ergeben.

Wenn aber die Schwingungen des unter 45° einfallenden Lichtes in der Einfallsebene selbst erfolgen, so finden auch die Schwingungen des reflectirten Lichtes in derselben Ebene statt, und da bei einem Einfallswinkel von 45° die einfallenden und die reflectirten Strahlen senkrecht aufeinander stehen, so verlaufen auch die Schwingungsrichtungen der beiden Wellen senkrecht zu einander. Die beiden Schwingungen sich kreuzender Strahlen werden zwar auch jetzt sich zu einer einzigen Schwingung zusammensetzen, aber eine Interferenz in der Weise, daß eine gegenseitige Vernichtung oder Unterstützung der Schwingungen eintreten könnte, ist ausgeschlossen. Die resultirende Schwingungsintensität bleibt stets gleich der Summe der Intensitäten der zu einander senkrechten Componenten, welchen Gangunterschied auch diese gegen einander haben mögen. In diesem

Falle ist also die resultirende Intensität an jedem Orte die gleiche, unabhängig von dessen Entfernung vom reflectirenden Spiegel.

Einen derartigen Versuch hat schon im Jahre 1867 Dr. Wilhelm Zenker vorgeschlagen, jedoch nicht ausgeführt, und es ist ihm dafür von der Pariser Akademie eine Medaille zuerkannt worden.[1]) Zenker wollte die Interferenzen in einer dicken lichtempfindlichen Schicht zu Stande kommen lassen, also gleichfalls der Photographie sich bedienen, und die Interferenzstreifen mit dem Mikroskop untersuchen. Wiener dagegen brachte in der Nähe des Spiegels, schwach gegen denselben geneigt, ein dünnes lichtempfindliches Häutchen an.

Das durch einen Spalt gegangene elektrische Licht fiel zunächst auf ein Kalkspathprisma, so daß zwei über einander liegende Spectra entstanden, welche geradlinig polarisirtes Licht enthielten; in dem einen lag die Polarisationsebene horizontal, im andern vertical. Das Licht ging nun, wie bei den früheren Versuchen, durch ein achromatisches Linsensystem, dann durch ein gleichseitiges Glasprisma und hierauf abermals durch ein achromatisches Linsensystem und fiel endlich senkrecht auf die eine Kathetenfläche eines gleichschenkligen rechtwinkligen Glasprismas, dessen Hypotenusenfläche unter 45° getroffen wurde. Auf diese Hypotenusenfläche war das bei den früheren Versuchen benutzte Plattenpaar mit dem Silberspiegel und dem Häutchen aufgekittet, nachdem zur Vermeidung einer Totalreflexion des Lichtes zwischen Prisma und Platten Benzol gebracht worden war; auch der Raum zwischen dem Häutchen und dem Spiegel war mit Benzol ausgefüllt worden. Dieses ganze System, aus dem Prisma und dem Plattenpaar bestehend, bildete einen nahezu optisch homogenen Körper, welcher im Wesentlichen nur vom einfallenden und von dem vom Silberspiegel reflectirten Licht durchsetzt wurde. In dem vorm Spiegel befindlichen Collodiumhäutchen durchdrangen sich also zwei rechtwinklig gekreuzte Strahlensysteme, deren Schwingungen längs des einen Flächenstücks des Häutchens zu einander parallel waren, ängs des andern rechtwinklig auf einander standen. Für das obere der beiden Spectren fiel nun die Polarisationsebene zu-

1) Comptes rendus T. LXVI p. 932, 1255; LXVII, p. 115.

sammen mit der Einfallsebene des Lichtes, für das zweite stand sie senkrecht auf dieser Ebene. Das Bild des oberen Spectrums ergab sich von starken Interferenzstreifen durchzogen, während das Bild des anderen keine solchen aufzuweisen hatte.

Damit ist in Uebereinstimmung mit Fresnel nachgewiesen, daß im geradlinig polarisirten Licht die Lichtschwingungen senkrecht zur Polarisationsebene erfolgen.

Mit Recht hat der französische Akademiker Cornu darauf hingewiesen,[1]) daß dieser schöne Versuch, der eine schon lange vermißte Ergänzung zu den Arbeiten von Fresnel und Arago bildet, Epoche zu machen verdient in der Geschichte der Optik, da er endgültig die Theorien beseitigt, welche die Lichtschwingungen in die Polarisationsebene verlegen.

Photographie. — Soll das Licht eine Wirkung auf eine Substanz ausüben, so muß es von derselben absorbirt werden, und wenn diese Wirkung beschränkt ist auf Strahlen von einer bestimmten Wellenlänge, so müssen diese Strahlen von der Substanz absorbirt werden, sofern nicht im Innern der Substanz eine Aenderung der Wellenlänge vor sich geht. Wenn letzteres eintritt, so werden die Maxima der Wirkung des spectral zerlegten Lichtes nicht auf die Maxima der Absorption treffen. Für die chemische Lichtwirkung hat man nun meist ein solches Zusammenfallen beider Maxima angenommen und geglaubt, daß man jede Strahlengattung photographiren könne, wenn man der empfindlichen Silbersalz-Gelatine einen Farbstoff zusetzt, welcher die betreffende Strahlengattung stark absorbirt. Indessen hat man schon mehrfach die Erfahrung gemacht, daß weder die Streifen der Sensibilisirungswirkung eines Farbstoffes im Spectrum genau mit den Absorptionsstreifen zusammenfallen, noch die Maxima beider Erscheinungen übereinstimmen. Genaue messende Versuche hierüber sind neuerdings von J. J. Acworth vorgenommen worden an 220 künstlichen und einem natürlichen Farbstoff (Chlorophyll).[2]) Zunächst wurden die Absorptionsspectra dieser Farbstoffe in reiner Gelatine und in Bromsilber-Gelatine gemessen, wobei nicht blos die Ausdehnung

1) Comptes rendus T. CXII, p. 186.
2) Wiedemann's Ann. Bd. 42, S. 371.

der Streifen, sondern auch die Maxima der Absorption in den einzelnen Streifen bestimmt wurden. Damit wurde dann verglichen die Ausdehnung der durch den Farbstoff hervorgerufenen Empfindlichkeit der Bromsilber-Galatine in den einzelnen Spectralgebieten sowie die Lage der Empfindlichkeitsmaxima.

Als allgemeines Ergebniß der Untersuchung stellte sich heraus, daß die Lage der Sensibilitäts- und Absorptions-Maxima auf derselben Platte nicht übereinstimmten, daß vielmehr die letzteren nach der stärker brechbaren Seite des Spectrums hin verschoben sind.

Diese Verschiebung ist in einigen wenigen Fällen sehr gering, z. B. beim Aldehydgrün, Ploxin, Bengala-Roth, sowie bei einem der Cyaninbänder; in andern Fällen dagegen ist sie sehr bedeutend, so beim Fluorescein, Fuchsin u. s. w.

Wenn zwei Sensibilitäts- und ebensoviele Absorptions-Maxima vorhanden sind, so kann die Anordnung der Intensitäten in beiden umgekehrt sein; so ist es z. B. beim Cyanin.

Treten zwei oder mehr Absorptions-Maxima auf, so kommt es vor, daß einem derselben oder daß mehreren kein Sensibilitäts-Maximum entspricht. So ist es z. B. bei Jodgrün, Safranin u. s. w.

Die Verschiebung ist für verschiedene Absorptions- und Sensibilitäts-Maxima bei einem und demselben Farbstoff sehr verschieden; ebenso ist sie auch verschieden für dasselbe Maximum des nämlichen Farbstoffes, wenn letzterem Emulsionen verschiedener Silberhaloidsalze zugesetzt werden.

Eines der interessantesten und für die photographische Praxis der Zukunft wichtigsten Probleme ist die

Photographie der Farben. Versuche zur Lösung desselben sind schon frühzeitig angestellt worden. Schon im Jahr 1810 hat Thom. Joh. Seebeck in Jena die Färbung einer Chlorsilberschicht durch die verschiedenfarbigen Strahlen des Sonnenspectrums beobachtet, und 1841 hat Sir John Herschel ähnliche Versuche nicht nur mit Chlorsilber, sondern auch mit Brom- und Jodsilber, sowie verschiedenen Naturprodukten, wie Guajacwurzel, angestellt. Als der eigentliche Erfinder der Photochromie ist aber Edmond Becquerel zu bezeichnen, dem es im Jahr 1848 gelang, auf Silberplatten Bilder

des Sonnenspectrums mit allen seinen Farben herzustellen, die aber alsbald wieder verschwanden, wenn man sie dem Lichte aussetzte. In der Zeit von 1851 bis 1866 folgten ihm Niépce de St. Victor und Testud de Beauregard, und 1865 erfand Poitevin ein Verfahren zur Herstellung von Photochromien auf Papier.[1]) Die Grundsubstanz für die Bilder auf Metallplatten wie auf Papier bildete das dunkelviolette Silberchlorür, das aus dem weißen Silberchlorid durch chemische Reduction oder durch Bestrahlung erhalten wird. Dieser Körper, der jedoch auf Papier noch durch andere Salze sensibilisirt werden muß, färbt sich bei hinreichender Lichtintensität mit den Farben der auf ihn fallenden Strahlen. Doch vergingen die Bilder im Sonnenlicht, wogegen sie sich in mäßiger Helligkeit längere Zeit hielten. Dr. Zenker, welcher am 7. Februar 1868 dem Berliner Bezirks=Verein des Deutschen Photographen=Vereins nach dem Poitevin'schen Verfahren erzeugte Bilder vorlegte, erklärte schon damals die Entstehung der Farben dadurch, „daß die vom Chlorsilber reflectirten Lichtstrahlen mit den kommenden Lichtstrahlen stehende Wellen bilden müssen, in welchen Punkte vollständiger Ruhe mit Punkten größter Schwingungsintensität abwechseln. Nur an letzteren wird eine chemische Action stattfinden können und daher ein System von Silberpünktchen ausgeschieden werden, die in Ebenen von einer halben Wellenlänge Abstand geordnet sind. Fällt auf diese Systeme weißes Licht, so zeigt sich bei der Reflexion nur diejenige Farbe kräftig, deren Wellenlänge mit der der wirksamen Farbe identisch ist. Für jede andere Farbe kommen von den verschiedenen Ebenen reflectirender Silberpünktchen die Strahlen in verschiedener Phase ins Auge und löschen sich daher gegenseitig aus."

Neuerdings ist es nun dem französischen Akademiker G. Lippmann gelungen, auf einer photographischen Platte das Bild des Spectrums mit seinen Farben derartig zu erhalten, daß dieses Bild hinfort fixirt bleibt und unbeschränkt dem vollen Licht ausgesetzt werden kann, ohne sich zu verändern. Nähere Mittheilungen über sein Verfahren hat

1) Beschrieben in Vogels Photograph. Mittheil. 4. Jahrg. (1868) S. 11; vgl. ferner S. 297 desselben Jahrg.

Lippmann der Pariser Akademie in der Sitzung vom 2. Februar 1891 gemacht.[1])

Lippmann ist zum Ziele gelangt mit den in der Photographie gebräuchlichen Substanzen, Entwicklern und Fixirmitteln, indem er nur die physikalischen Bedingungen des Versuches modificirte. Wesentliche Bedingungen zur Erhaltung der Farben in der Photographie sind 1) Continuität der lichtempfindlichen Schicht, 2) Anwesenheit einer reflectirenden Fläche auf der Hinterseite dieser Schicht.

Unter Continuität versteht Lippmann die Abwesenheit von Körnern, und seien sie auch nur mit dem Mikroskop wahrnehmbar. Das Jod- oder Bromsilber u. s. w. muß in einem Häutchen von Albumin, Gelatine oder einer anderen durchsichtigen und photographisch unwirksamen Substanz ganz gleichmäßig vertheilt sein. Etwa vorhandene Körner würden nur dann unschädlich sein, wenn man ihre Dimensionen gegen die Längen der Lichtwellen vernachlässigen dürfte. Die Anwendung der groben, jetzt in der Photographie gebräuchlichen Emulsionen ist daher ausgeschlossen. Als Träger für die lichtempfindlichen Stoffe hat Lippmann mit gutem Erfolg Albumin, Collodium und Gelatine, als empfindliche Stoffe aber Jod- und Bromsilber benutzt.

Als wesentlich bei Lippmann's Verfahren erscheint, daß die lichtempfindliche Schicht bei der Belichtung dicht an einer spiegelnden Fläche liegt, damit die senkrecht auffallenden mit den vom Spiegel zurückgeworfenen Strahlen innerhalb der empfindlichen Schicht zur Interferenz kommen und hier stehende Schwingungen entstehen. Wenn dies erreicht wird, so bleiben nach dem Entwickeln und Fixiren an den Stellen größter Lichtintensität zarte, mehr oder weniger reflectirende Silberablagerungen zurück, welche die ganze Schicht in eine Reihe dünner Blättchen von der Dicke einer halben Wellenlänge zerlegen. Lippmann bringt zu dem Ende die lichtempfindliche Schicht auf der inneren Seite einer Spiegelglasscheibe an, welche die Vorderwand eines Troges bildet, der mit Quecksilber gefüllt wird.

Als Lichtquelle benutzt derselbe bei seinen Versuchen ein

1) Comptes rendus T. CXII, p. 274. Vgl. auch Berget, Photographie des Couleurs par la méthode interférentielle de M. Lippmann. Paris 1891.

electrisches Bogenlicht von 800 Kerzen Lichtstärke (System Cance) welche ein sehr glänzendes Spectrum giebt. Eine Schwierigkeit entsteht nun dadurch, daß die verschiedenen Farben sehr ungleich kräftig auf die lichtempfindliche Substanz wirken: während das blaue und violette Licht nur einige Secunden braucht, um eine ausreichende Wirkung hervorzubringen, bedarf es bei dem grünen einiger Minuten, bei dem am wenigsten wirksamen rothen Licht aber muß die Dauer der Belichtung, jenachdem Collodium oder Albumin zur Verwendung kommt, eine halbe Stunde bis zwei Stunden betragen. Lippmann stellt deshalb zuerst in den Weg der Lichtstrahlen einen Glastrog mit einer rothen Helianthin-Lösung, welche nur die rothen und gelben Strahlen durchläßt, alle andern aber absorbirt. Haben die rothen und gelben Strahlen genügend lange gewirkt, so wird statt der Helianthin-Lösung eine Lösung von Kalium-Bichromat eingeschalten, welche nur die blauen und violetten Strahlen absorbirt; endlich läßt man noch einige Secunden lang alle Farben wirken, also auch blau und violett.

Zum Entwickeln kann man sich bei Anwendung von Albumin des sauren oder des alkalischen Processes bedienen. Bei Anwendung des ersteren muß man etwas länger belichten. Jedenfalls aber hat man beim Entwickeln zu berücksichtigen, daß es sich um Herstellung von Silberablagerungen im Innern der empfindlichen Schicht handelt.

Fixirt wird mit Natrium-Hyposulfit (150 g auf 1 Lit.). Bei der geringen Dicke der Platten geht der Prozeß sehr rasch von statten. Während des Entwickelns und Fixirens sieht man die Farben nicht, sie treten erst beim Trocknen auf, wenn die Silberschichten in die richtigen Entfernungen, d. h. dahin kommen, wo sich während der Belichtung in der trockenen Platte die Stellen größter Lichtintensität befanden.

Am besten werden die Farben sichtbar, wenn man sie im reflectirten zerstreuten Licht betrachtet. Sie entstehen auf dieselbe Weise wie die Farben dünner Blättchen oder die Farben der Seifenblasen. Sie sind aber reiner und glänzender als die letzteren, wenigstens wenn die photographischen Operationen eine stark reflectirende Ablagerung gegeben haben. Dies rührt daher, daß in der Dicke der empfindlichen Schicht eine sehr

große Anzahl übereinander gelagerter dünner Blättchen sich bildet, etwa 200, wenn die Schicht ungefähr 1/20 mm dick ist. Aus denselben Gründen ist die reflectirte Farbe um so reiner, je größer die Zahl der reflectirenden Schichten ist. Diese Schichten bilden nämlich eine Art Tiefengitter, und aus demselben Grunde wie bei den reflectirenden Gittern wächst die Reinheit der Farben mit der Zahl der Elementarspiegel.

Wenn nun, entsprechend der schon 1868 von Zenker gegebenen Erklärung, die Farben auf den Lippmann'schen Bildern auf dieselbe Weise zu stande kommen, wie auf den älteren von Becquerel u. A., so fragt es sich, warum die Fixirung dieser älteren Bilder nicht gelungen ist. Die Ursache ist aber einfach. Bei den älteren Bildern bildeten sich die spiegelnden Ablagerungen von Silber in der Masse des violetten Silberchlorürs, und beim Einbringen der Bilder in die zur Fixirung bestimmte Lösung von Natrium-Hyposulfid wurde in den zwischen jenen Schichten liegenden unveränderten Lagen Silberchlorür aufgelöst, der Abstand der spiegelnden Schichten wurde dadurch ein anderer, da die Zwischenschichten wegfielen, und die Farben verschwanden. Bei dem Lippmann'schen Processe dagegen ist das Silbersalz an einen Träger gebunden — Gelatine oder Collodium — der auch nach Entfernung der unveränderten Theile die spiegelnden Schichten in der richtigen Entfernung hält.

Elektricität und Magnetismus.

Erregung der Elektricität. — Auf gewisse elektrische Erscheinungen bei der Erzeugung fester Kohlensäure hat Haußknecht aufmerksam gemacht.[1]) Um größere Mengen fester Kohlensäure zu gewinnen, bindet man einen Beutel von starkem Sackleinentuch vor die Mündung einer der eisernen Flaschen, in denen flüssige Kohlensäure in den Handel kommt. Beim Ausströmen der letzteren entsteht dann solche Kälte, daß ein Theil in dem Beutel zu compactem Schnee erstarrt. Bei Ausführung dieses Versuches im Dunkeln mit einem Beutel von 1 bis 2 Liter Inhalt sah nun Haußknecht den Beutel mit einem fahlen, grünlich violetten Lichte erfüllt und aus

1) Ber. d. deutsch. chemisch. Ges. Bd. XXIV, S. 1031.

demselben schossen elektrische Funken von 10 bis 20 cm Länge hervor.

Hauptbedingung für das Eintreten der Erscheinung ist absolute Luftfreiheit der Kohlensäure. Die Lichterscheinungen treten auch erst dann auf, wenn sich eine Kruste von 1/2 bis 1 cm Dicke gebildet hat. Was die Ursache der Elektricitätserregung anlangt, so glaubt Hausknecht, daß sie eine ähnliche ist, wie die bei Armstrong's Dampfelektrisirmaschine thätige. „Die mit großer Gewalt ausströmende Kohlensäure wird zwar bei ihrem Austritt an die Luft sofort in ein Gas verwandelt, der Druck der nachströmenden Kohlensäure ist aber ein so starker, daß nicht nur die gasförmige Kohlensäure mit großer Gewalt durch alle feinen Oeffnungen hindurchgepreßt und dabei stark gerieben wird, sondern daß auch kleine Theilchen Flüssigkeit mitgerissen werden, die an der schon entstandenen festen Kohlensäure ebenfalls stark gerieben werden."

Im XXV. Jahrg. dieses Jahrbuchs, S. 207, ist erwähnt worden, daß es Hallwachs gelungen sei, blanken Platten von Zink, Messing und Aluminium durch Bestrahlung mit elektrischem Lichte eine, wenn auch nur geringe, positive Ladung zu ertheilen. Elster und Geitel haben dann gefunden,[1]) daß amalgamirtes Zinkblech schon bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht eine sehr kräftige lichtelektrische Erregung zeigt, und noch stärkere Erregung ergiebt sich, wie Hallwachs nachgewiesen hat,[2]) bei Bestrahlung mit elektrischem Licht. Derselbe hat auch einen einfachen Vorlesungsversuch zum Nachweis der lichtelektrischen Erregung angegeben. Er bedient sich dabei des von Bichat und Blondlot angegebenen Hilfsmittels zur Steigerung der Erregung, eines Luftstromes, der auf die bestrahlte Platte gerichtet wird. Die nähere Anordnung ist folgende: In den Lichtkegel einer Bogenlampe wird nach Wegnahme etwa im Lampengehäuse vorhandener Glaslinsen ein frisch geputztes, an einer Schellackstütze befestigtes Zinkblech etwas seitlich eingeschoben. Die an der Seite vorbeigehenden Lichtstrahlen treffen in einiger Entfernung auf eine Linse, welche dieselben auf das Goldblatt eines Hankel'schen Elektrometers

1) Wiedemanns Ann. Bd. 38, S. 40.
2) Dies. Bd. 40, S. 332 u. 343.

concentrirt. Die Objectivlinse des an diesem Elektrometer befindlichen Beobachtungsmikroskopes entwirft nach Entfernung des Oculares ein Bild des Goldblättchens auf einem Projectionsschirm, an welchem ein Maaßstab zur Beobachtung der Verrückungen des Goldblättchens angebracht ist. Bei einer Ladung des Elektrometers mit 20 Spamer'schen Chromsäure-Elementen ließ sich bei ziemlich naher Stellung der Elektrometerscheibchen die geeignete Empfindlichkeit erreichen. Zur Messung der letzteren wurde ein steifer Draht auf die Elektrometerbatterie, einige Elemente von dem zur Erde abgeleiteten Punkte entfernt, aufgesteckt und mit der Zuleitung zum Goldblatt in Berührung gebracht. Bei Ausführung des Versuches wird das Goldblatt mit der Zinkplatte verbunden, eine Glimmerscheibe in den Gang der Lichtstrahlen eingeschoben und die Zinkplatte einen Augenblick zur Erde abgeleitet; man beobachtet dann beim Wegziehen der Glimmerscheibe keine merkliche Aenderuug der Einstellung des Goldblattes, wenn die Empfindlichkeit des Elektrometers nicht gerade ausnahmsweise groß ist. Das Ausbleiben der Ablenkung zeigt aber, daß der Beobachtungsraum genügend frei von Lampenproducten ist. Nach erneutem Vorschieben der Glimmerscheibe wird die Zinkplatte mittels eines größeren Handblasebalges kräftig angeblasen, wobei ebenfalls eine Ablenkung des Goldblattes nicht eintritt. Zieht man aber dann die Glimmerscheibe weg, so bringen schon einzelne Luftstöße mit dem Blasebalg bedeutende Ablenkungen hervor, und treiben selbst das Goldblatt über die Scala. Daß die Richtung der Ablenkung einer positiven Elektrisirung entspricht, ergiebt sich aus dem Vorzeichen des bei der Empfindlichkeitsbestimmung des Elektrometers angelegten Potentiales und der dadurch hervorgerufenen Ablenkung.

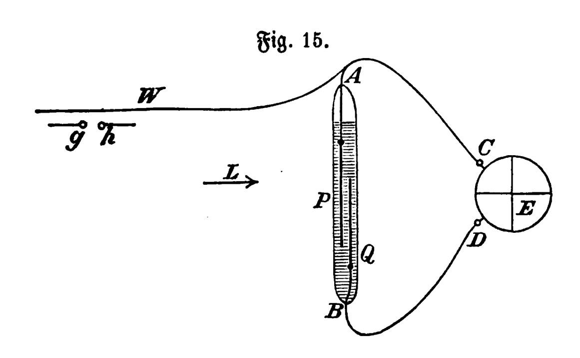
Eine lichtelektrische Zelle hat George M. Minchin in Coopershill angegeben.[1]) In einer kleinen, mit Alkohol gefüllten Glasröhre (s. Fig. 15) befinden sich zwei Metallplatten P und Q, die an den beiden durch die Enden der Röhre geführten Platindrähten AC und BD befestigt sind, welche nach einem empfindlichen Thomson'schen Quadranten-Elektrometer E führen. Die Platte P ist empfindlich gemacht durch ein

---

1) Nature XLII, p. 80.

Verfahren, das Minchin a. a. O. nicht mittheilt, „weil die bloße Veröffentlichung der Einzelheiten den Leser doch nicht in den Stand setzen würde, dasselbe mit Erfolg anzuwenden". Die Platte Q ist ganz rein, nicht empfindlich gemacht. Die Zelle wird durch eine Klammer in verticaler Lage gehalten. Fällt nun Tageslicht in Richtung des Pfeiles L auf die Platte P, so giebt das Elektrometer einen Ausschlag, der sich nach der Stärke des Lichtes richtet. Am 10. Mai 1890 mittags entsprach der Ausschlag bei Bestrahlung mit diffusem Tageslicht einer elektromotorischen Kraft von 1/2 bis 3/4 Volt. Wird dann das Licht abgehalten, so wird der Ausschlag kleiner, und wenn man die Zelle eine Zeitlang (etwa eine Stunde) im

Fig. 15.



Finstern läßt, so verschwindet er ganz. Aber auch ein leiser, oft sogar ein unhörbarer Schlag auf die Klammer, die die Zelle hält, oder auf den Steintisch, auf welchem der ganze Apparat steht, bringt den Ausschlag sofort zum Verschwinden; die Zelle ist jedoch nun nicht mehr erregbar, indessen stellt ein zweiter Schlag die Erregbarkeit wieder her. Dieses Verhalten wurde nicht nur dann beobachtet, wenn die Leitungsdrähte durch kleine Löcher in den Platten P und Q gesteckt waren, so daß ein loser Contact entstand, sondern auch wenn sie angelöthet waren. Nach Minchin's Vermuthung beruht dasselbe auf einer Aenderung des Molekularzustandes der empfindlichen Schicht auf P. Derselbe berichtet auch, daß die Zelle aus dem nicht erregbaren in den erregbaren Zustand überging, als in dem Arbeitsraume

ein Funke zwischen den Polen einer Voß'schen Influenzmaschine übersprang, die weder mit der Zelle, noch mit dem Elektrometer in Verbindung stand. Am besten gelang der Versuch, wenn er einen isolirten Draht W an einem der Pole der Zelle (in der Figur an A) und die beiden Pole g und h der Voß'schen Maschine in geringer Entfernung davon anbrachte (bei einer Funkenlänge von einem halben Zoll genügt ein Abstand von einigen Fuß). Die gleiche Wirkung wurde beim Ueberspringen des Funkens eines Hertz'schen Oscillators beobachtet, selbst wenn dieser 30 Fuß entfernt war. Die plötzliche Ueberführung aus dem empfindlichen Zustande in den nicht empfindlichen durch elektro-magnetische Induction ist Minchin nicht gelungen.

Minchin hat dann am 16. Januar 1891 der Londoner Physikalischen Gesellschaft einen Bericht über seine Untersuchungen erstattet und derselben am 13. Februar einige Versuche vorgeführt[1]) Er erwähnt dabei u. A., daß elektrische Ströme erzeugt werden durch die Wirkung des Lichtes auf Silberplatten, die mit Gelatine- oder Collodium-Emulsionen von Silber, Bromid, Chlorid, Jodid oder anderen Silbersalzen oder mit Eosin, Fluorescein und anderen Anilin-Farben bekleidet sind, wenn diese Platten in geeignete Flüssigkeiten getaucht sind und die eine Platte belichtet, die andere aber vorm Lichte geschützt ist. Die Richtung der Ströme hängt ab von den angewandten Materiale; am wirksamsten ist das blaue Ende das Spectrums. Verhältnißmäßig starke Ströme werden erhalten mit Platten, die mit Eosin und Gelatine überkleidet sind. Ungereinigte Zinnfolie in gewöhnlichem Wasser giebt einen Strom, wenn die eine Platte dem Licht ausgesetzt, die andere aber davor geschützt ist. Meist wird die belichtete Platte erst positiv und nach einiger Zeit negativ. Besonders empfindlich erwies sich Zinnfolie, die zum Verpacken von Tabak gedient hatte. Wenn man Streifen solcher Folie auf die entgegengesetzten Seiten einer Glastafel klebt, so daß verschiedene Seiten (eine matte und eine blanke) nach außen liegen, und die Platte in Alkohol taucht, so erhält man eine Zelle, deren elektromotorische Kraft 1/16 Volt beträgt, wenn die matte Fläche dem Licht ausgesetzt wird. Alkohol hat sich überhaupt bei Zinnplatten als die

1) Nature XLIII, p. 334, 406.

beste Flüssigkeit erwiesen. Minchin hat auch noch ein Verfahren zur Herstellung sehr empfindlicher Zinnplatten beschrieben, das anscheinend auf die Bildung weißen Zinnoxyds auf der Oberfläche der Zinnfolie hinausläuft. Mit einer solchen und einer nicht empfindlichen Platte wurden die besten Resultate beim Eintauchen in Methylalkohol erhalten, der aus Wintergrünöl gewonnen war. Versuche über die Aenderung der elektromotorischen Kraft mit der Intensität des Lichts haben ergeben, daß das Quadrat der ersteren proportional ist der letzteren. Ferner hat Minchin Zellen hergestellt, bei denen die empfindliche Platte mit geschmolzenem Selen überkleidet, die andere aber unbekleidet ist. Von den verschiedenen Metallen, die er versucht hat, eignet sich Aluminium am besten. Die Platten solcher „Selen-Aluminium-Zellen“ tauchen in Essigsäure; sie haben die Eigenthümlichkeit, daß alle Strahlen nahezu gleich wirksam sind. Starkem Licht ausgesetzt geben sie eine elektromotorische Kraft von 1/2 bis 2/3 Volt, die empfindliche Platte wird dabei negativ.

Entladung der Elektricität. — Eine eigenthümliche Gestalt der Entladungsfunken hat A. Righi bei Versuchen in mehr oder weniger verdünnter Luft beobachtet, besonders wenn der Entladungskreis große Widerstände enthielt.[1]) Auf der positiven Elektrode bildete sich nämlich eine Art rother oder rosafarbiger Flamme, welche sich nach der negativen Elektrode hin zu verlängern schien und in kurzem Abstande von derselben verschwand. Bei Betrachtung im Drehspiegel erkannte man, daß diese Flamme durch eine leuchtende Masse gebildet wurde, die in fortschreitender, bisweilen ziemlich langsamer Bewegung begriffen war. Righi will indessen mit dem Ausdrucke „leuchtende Masse“ nicht geradezu behaupten, daß materielle Theile fortgeführt werden, er stellt es vielmehr auch als möglich hin, daß das Leuchten allmählich von einem Theil der Gasmasse auf einen andern sich fortpflanzt. Als Beispiel für die langsame Bewegung wird der Fall aufgeführt, daß bei 17 cm Elektrodenabstand das Leuchten 1/6 Secunde dauerte, so daß die mittlere Geschwindigkeit 1 m in der Secunde betrug.

---

1) Atti della R. Accad. dei Lincei. Rendiconti, Ser. IV, Vol. VII, p. 330. Naturwissensch. Rundschau VI, S. 359.

Durch Veränderung der Versuchsbedingungen (Widerstand des Strom-Kreises, Luftdruck, Capacität des Condensators, Durchmesser der Entladungsröhre u. s. w.) kann man es dahin bringen, daß statt einer einzigen leuchtenden Masse mehrere auf einander folgende auftreten. Righi hat zahlreiche solche Funkenentladungen photographirt und wird noch eine eingehende Discussion dieser Bilder veröffentlichen; vorläufig hat er nur einige Resultate mitgetheilt.

Erfolgt die Entladung nicht in einem weiteren Gefäß, sondern in einer Röhre, so geht die leuchtende Masse, wenn sie sich der negativen Elektrode bis auf einen gewissen Abstand genähert hat, bisweilen wieder zurück zum positiven Pol. Auch kommt es vor, daß die Lichtmasse an einer bestimmten Stelle ihrer Bahn still stehen bleibt, und wenn die Entladung aus mehreren successiven Lichtmassen besteht, so erscheint die stillstehende geschichtet.

Die Bilder, welche bei Einschaltung einer rotirenden Scheibe mit 50 Umdrehungen in der Secunde zwischen Entladungsröhre und empfindlicher Platte erhalten wurden, zeigen, daß unter günstigen Umständen jede vom positiven Pol ausgehende Lichtmasse eine ovale, in Richtung der Bewegung verlängerte Gestalt hat und in der Mitte heller, am Ende verschwommen ist. Beim Loslösen von der Elektrode nimmt sie ähnliche Formen an, wie ein Wassertropfen, der von einem Glasstabe abfällt, ein kleiner Theil des Lichtes bleibt an der Elektrode hängen. Die bewegten Massen erinnern an die Kugelblitze, und Righi glaubt, daß die Aehnlichkeit noch größer sein würde, wenn es gelänge, derartige Entladungen in freier Luft herzustellen und den leuchtenden Massen noch kleinere Geschwindigkeiten zu ertheilen.

Was die Theorie der Erscheinung anlangt, so nimmt Righi an, daß der leuchtenden Entladung eine Fortpflanzung der Elektricität auf die der positiven Elektrode zunächst liegenden Gastheilchen vorausgeht, so daß in ihnen eine schnellere Aenderung des Potentiales eintritt als an der negativen Elektrode; in einem bestimmten Augenblicke wird daher eine Entladung zwischen der positiven Elektrode und den benachbarten Gasschichten eintreten; diese Gasschichten, deren Potential sich plötzlich erhöht hat, wirken dann ähnlich wie die positive Elektrode u. s. f.

Eine mit der fortführenden Entladung der Elektricität verbundene Druckerscheinung ist von Albert v. Obermayer messenden Versuchen unterworfen worden.[1]) Läßt man aus einer Spitze Electricität gegen eine mit Lykopodiumpulver bestäubte Platte strömen, so haftet ein Theil dieses Pulvers in Form eines Kreises auf der Platte, während das übrige weggeblasen wird; das zurückgebliebene Pulver bildet dann eine dichtere Schicht als vorher. Auch Papierschnitzel, Eiderdunen, Seidenstoff können auf diese Art zum Haften gebracht werden.

A. v. Obermayer ließ nun aus verschieden geordneten Spitzen negative Elektricität gegen eine verticale Kupferscheibe von 50 cm Durchmesser ausströmen und brachte zwischen Spitze und Scheibe Papierblätter, die gegen die letztere gedrückt wurden. Dabei ergab sich, daß 1400 bis 2200 g Papier, entsprechend 160 bis 220 übereinandergelegten Bogen, an der Scheibe haften blieben. Zum Fortziehen einer Lage von 10 bis 40 Bogen Papier längs der Scheibe war bei Anwendung des Stromes zweier Influenzmaschinen unter Umständen eine Kraft bis zu 22 kg erforderlich. Da der Reibungscoëfficient zwischen Papier und Kupferplatte directen Messungen zufolge 0·575 bis 0·650 betrug, so betrug der Druck, mit welchem das Papier gegen die Kupferplatte gepreßt wurden, ungefähr 34 kg.

Im luftverdünnten Raume haftete weniger Papier an der Platte. Auch hafteten Pappdeckel und steifes Papier weniger gut als gewöhnliches Papier, das sich besser anschmiegte. Es scheint daher der Luftdruck eine Rolle bei der Erscheinung zu spielen; doch möchte ihn Obermayer nicht für die alleinige Ursache ansehen, da das Papier auch an Drahtnetzen haftet. Vielmehr glaubt er, daß die Halbleiter, welche die Elektricität fortführen, sich gegenseitig anziehen und von der Kupferscheibe angezogen werden. Nicht unwahrscheinlich aber ist es auch, daß die materiellen Theilchen, welche beim Ausströmen der negativen Elektricität die letztere forttragen, diesen Druck ausüben.

Die Spitzen der Blitzableiter. — Um den Werth

---

1) Sitzungsber. d. Wiener Akad. 1890, Bd. XCIX, Abth. IIa, S. 269.

der verschiedenartigen Blitzableiterspitzen zu prüfen, hat Dr. Cl. Heß in Frauenfeld soviel angeblich vom Blitz getroffene Spitzen gesammelt, als er erlangen konnte. Von den 21 so in seine Hände gelangten Spitzen wurden zwei bei Seite gelegt, weil allem Anschein nach ihre Schädigungen nicht von der Elektricität herrührten. Ferner hatten 4 von den 19 übrigen nicht die geringste Spur eines eigentlichen Schmelztropfens aufzuweisen, obwohl die Oberfläche am äußersten Ende flüssig gewesen sein mußte; die geschmolzenen Querschnitte aber betragen 0·59 mm (Platin), 0·8, 1·0 und 2·59 mm (jedesmal Kupfer). Da es Blitzschläge von so geringer Wirkung wohl nicht giebt, auch nach den Versicherungen der betreffenden Hausbesitzer kein Blitzschlag diese Spitzen getroffen hat, so rühren die Schmelzungen wahrscheinlich vom St. Elmsfeuer her.

Die genaue Prüfung der übrigen Spitzen hat Heß zu folgenden Ergebnissen geführt:

1. Das Schmelzen der Blitzableiterspitzen durch den Blitz bildet keine Feuersgefahr durch Herumschleudern der Schmelztropfen, weil letzteres nicht vorkommt. An sämmtlichen Spitzen mit stärkeren Schmelzungen fand er die Schmelztropfen noch vorhanden.

2. Feine und glatte Blitzableiterspitzen erhalten das angreifende Ende des Blitzstrahles concentrirt; scharfkantige und gerippte, ebenso schlecht zugespitzte und abgerundete Stangenaufsätze zertheilen dasselbe in Fasern (Büschel).

3. Platinnadeln und Platindüten haben keinen Vorzug vor feinen Kupferspitzen.

4. Es giebt Blitzschläge, welche im Stande sind, 7·2 mm dicken Messingdraht zum Glühen zu bringen. Daher sollten unverzweigte Luftleitungen nie dünner als 7·0 mm sein.[1]

Heß glaubt in diesen Ergebnissen auch eine Andeutung darauf zu finden, in welcher Weise ganze Blitzableiteranlagen ausgeführt werden sollten. Sowie die Beschaffenheit einer einzelnen Spitze auf das unterste Ende eines angreifenden Strahles eine concentrirende oder vertheilende Wirkung ausübt, ebenso kann eine ganze Anlage vereinigend oder zertheilend wirken. *Eine stark gegliederte Blitzableiteranlage mit zahl-*

---

1) Elektrotechn. Ztschr. 1891, Heft 10, S. 121.

reichen Spitzen kann einen niederfahrenden Blitz in ein Büschel auflösen. Wird die Luftleitung, der Anzahl der Stangen und Spitzen entsprechend, verzweigt, so kann eine Gesammtentladung in Partialentladungen mit verminderter Gefahr zerlegt werden. Es ist daher rathsamer, ein Gebäude mit mehreren kleineren Stangen und mit verzweigter Luftleitung zu versehen, als mit einer einzigen großen Stange mit einer Ableitung. Heß kommt also auf dieselben Grundsätze, auf die sich das System von Melsens stützt.

Die Elektricitätsleitung fester und geschmolzener Salze ist bisher verhältnißmäßig selten genauer untersucht worden, obwohl eine solche Untersuchung manche interessante Aufschlüsse verspricht. Das von Faraday aufgestellte Gesetz, daß zur elektrolytischen Leitung der flüssige Zustand der Substanzen nöthig sei und im Momente des Erstarrens alle Körper ihr Leitungsvermögen verlieren, hat sich nicht als zutreffend erwiesen, indem bei den meisten Salzen noch weit unter dem Erstarrungspunkte die Leitungsfähigkeit noch eine beträchtliche ist, bei manchen auch der Schmelzpunkt im Verlauf des Leitungsvermögens sich gar nicht merklich macht. Während Faraday seine Ansicht an einer großen Menge von Salzen geprüft hat, sind seitdem nur wenige Salze quantitativ untersucht worden, und die neuerdings von L. Graetz veröffentlichte Zusammenstellung der bisher bekannten zahlenmäßigen Angaben[1]) zeigt beinahe für jedes von verschiedenen Beobachtern untersuchte Salz verschiedene Zahlen.

Graetz hat deshalb neue Messungen angestellt, wobei wesentliches Gewicht darauf gelegt wurde, die Salze in möglichst constanten und genau meßbaren Temperaturen zu halten. Die nachstehenden Tabellen geben für verschiedene Temperatur t die mit $10^8 = 100000000$ multiplicirten Werthe der Leitungsfähigkeit verschiedener Substanzen, wobei die Leitungsfähigkeit auf Siemenseinheiten für Quecksilber = 1 bezogen ist. Der Schmelzpunkt ist durch einen Stern bezeichnet.

1) Wiedemann's Ann. Bd. 40, S. 18.

1. Chlorcadmium. $CdCl_2$.

t	k . 10⁸	t	k . 10⁸	t	k . 10⁸	t	k . 10⁸	t	k . 10⁸
580°	1470	*538	1140	490	45	440	26	400	13
570	1390	530	980	480	55	430	22	390	10
560	1320	520	620	470	43	420	19	380	8·5
550	1240	510	330	460	36	410	16	370	7
540	1156	500	100	450	30				

Noch bis zu 20° ließen sich Spuren von Leitung verfolgen. Die Leitungsfähigkeit nimmt bei diesem Salze im festen Zustande erst langsam zu bis zu etwa 500°, dann auf einmal viel rascher bis zum Schmelzpunkt, worauf sie im flüssigen Zustand wieder langsam wächst.

Einen ähnlichen Verlauf zeigt die Leitungsfähigkeit beim

2. Bromcadmium $CdBr_2$.

t	k . 10⁸	t	k . 10⁸	t	k . 10⁸	t	k . 10⁸
620	302	*585	280	560	50	530	7
610	296	580	235	550	25	520	4
600	288	570	120	540	12·5	510	2·8
590	283						

Aehnlich, nur noch charakteristischer ist der Verlauf der Erscheinungen beim

3. Jodcadmium CdJ_2.

t	k . 10⁸	t	k . 10⁸	t	k . 10⁸	t	k . 10⁸
440	3470	400	2440	350	1850	300	55
430	3070	390	2310	340	1700	290	15
420	2780	380	2175	330	1475	280	6
410	2600	370	2050	320	750	270	2·5
*404	2490	360	1970	310	130		

Mit steigender Temperatur wächst anfangs die Leitungsfähigkeit langsam bis zu ungefähr 340° und nimmt von da an bis tief in den flüssigen Zustand sehr langsam zu, ohne daß der Schmelzpunkt sich besonders bemerkbar macht.

Ganz anders ist dagegen der Verlauf beim

4. Chlorzink.

t	k . 10^8	t	k . 10^8	t	k . 10^8	t	k . 10^8
300	1450	270	425	260	16	240	5
290	900	*262	100	250	10	230	2
280	550						

Hier geht k von 230° an sehr rasch in die Höhe, namentlich in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes, und wächst dann auch noch im flüssigen Zustande sehr rasch.

5. Bromzink $ZnBr_2$.

t	k . 10^8	t	k . 10^8	t	k . 10^8	t	k . 10^8
460	1000	420	650	380	365	340	160
450	900	410	580	370	315	330	125
440	820	400	504	360	250	320	59
430	735	*390	430	350	207		

Der Gang der Leitungsfähigkeit ist hier ein sehr stetiger, der Schmelzpunkt macht sich nicht bemerklich.

Anders beim

6. Jodzink ZnJ_2.

t	k . 10^8	t	k . 10^8	t	k . 10^8	t	k . 10^8
520	1660	490	1420	460	1140	430	500
510	1570	480	1325	*450	1050	420	300
500	1500	470	1240	440	630	410	30

Die Leitung beginnt hier kurz unterhalb des Schmelzpunktes, steigt namentlich in der Nähe des Schmelzpunktes sehr rasch in die Höhe und nimmt dann in der Flüssigkeit langsamer zu.

7. Chlorblei $PbCl_2$.

t	k . 10^8	t	k . 10^8	t	k . 10^8	t	k . 10^8
530	30000	470	4000	410	160	320	10
*520	22500	460	3000	400	75	290	5·5
510	17000	450	1750	390	41	250	2·5
500	11400	440	1170	380	34	200	0·8
490	6800	430	750	370	25		
480	5300	420	400	360	17		

Hiernach nimmt die Leitungsfähigkeit beim Chlorblei erst sehr langsam zu mit steigender Temperatur, dann immer rascher und rascher, um in der Nähe des Schmelzpunktes äußerst rasch zu wachsen.

8. Jodblei PbJ_2.

t	$k.10^8$	t	$k.10^8$	t	$k.10^8$	t	$k.10^8$
400	4600	370	3600	340	2100	310	450
390	4400	360	3000	330	1450	300	120
*385	4200	350	2500	320	1000	290	6
380	4000						

Die Leitungsfähigkeit ändert sich hier stetig und nach kurzem raschen Anstieg verhältnißmäßig nicht sehr stark, ohne daß der Schmelzpunkt besonders ausgezeichnet erscheint.

9. Kaliumnitrat KNO_3.

t	$k.10^8$	t	$k.10^8$	t	$k.10^8$	t	$k.10^8$
380	8120	*336	6500	290	4000	250	2500
370	7730	330	6000	280	3550	240	235
360	7400	320	5800	270	3500	230	21
350	7050	310	4900	260	3300	220	3
340	6700	300	4700				

Von niederen Temperaturen aus nimmt die Leitungsfähigkeit rasch zu bis etwa 260°, dann steigt sie gleichmäßig noch über den Schmelzpunkt hinaus, ohne daß dieser merklich hervortritt.

10. Kupferchlorür Cu_2Cl_2.

t	$k.10^8$	t	$k.10^8$	t	$k.10^8$	t	$k.10^8$
490	3725	380	1925	300	1420	230	210
480	3225	370	1910	290	1000	220	153
470	2675	360	1890	280	700	210	102
460	2120	350	1870	270	525	200	71
450	1960	340	1820	260	410	180	30
*440	1960	330	1770	250	325	160	16
420	1960	320	1700	240	250	140	9
400	1950	310	1590				

Die Leitungsfähigkeit des festen Kupferchlorürs steigt also bei niederen Temperaturen allmählich, aber nicht sehr rasch, bis zu etwa 320°, dann ist die Zunahme bis etwas über den Schmelzpunkt hinaus ganz unbedeutend; im flüssigen Zustande wächst dann die Leitung noch erheblich.

11. Zinnchlorür (wasserfrei) $SnCl_2$.

t	k . 10⁸	t	k . 10⁸	t	k . 10⁸	t	k . 10⁸
350	10320	290	9320	230	3950	180	35
340	10270	280	8950	220	1825	170	22·5
330	10150	270	8370	210	625	160	12·5
320	10000	260	7600	200	360	150	7·5
310	9820	*250	6650	190	60	140	6
300	9600	240	5500				

Die Leitungsfähigkeit steigt hier bis 220° langsam, sodann sehr rasch, ohne daß der Schmelzpunkt sich auszeichnet.

12. Antimonchlorür $SbCl_3$.

t	k . 10⁸	t	k . 10⁸	t	k . 10⁸
210	11·28	170	10·05	130	8·42
200	10·73	160	9·51	120	8·09
190	10·58	150	9·16	110	7·82
180	10·26	140	8·78	100	7·35

Dieses Salz leitet sehr schlecht, auch im flüssigen Zustand bis nahe an den Siedepunkt (230°) heran und die Leitungsfähigkeit ändert sich nur langsam mit der Temperatur. Es war nicht möglich, den Verlauf bis zum Schmelzpunkt zu verfolgen.

Hiernach tritt nur in einigen wenigen Fällen unmittelbar am Schmelzpunkte eine wesentliche Aenderung in der Größe oder im Gange der Leitungsfähigkeit ein; bei anderen Salzen tritt eine schnelle Aenderung schon unterhalb des Schmelzpunktes auf, und zwar bei verschiedenen Salzen verschieden tief unterhalb desselben; bei noch anderen Salzen endlich ist überhaupt nur eine stetige, nicht eine plötzlich schneller werdende Aenderung der Leitungsfähigkeit zu bemerken.

Graetz schließt hieran noch einige auf die Constitution der Elektrolyte bezügliche theoretische Betrachtungen. Nach der von Grotthus 1805 aufgestellten Hypothese sind die Bestandtheile der Molekeln, welche Elektrolyte sind (d. h. den elektrischen Strom leiten und durch ihn zersetzt werden), elektrisch. Jeder Körper und jede Molekel hat in freiem Zustande eine gewisse Menge neutraler Elektricität. Treten aber zwei einfache Körper zu einem binären zusammen, z. B. Chlor und Natrium zu Chlornatrium, so vertheilen sich die Elektricitäten in den zusammengesetzten Molekeln derart, daß der eine Bestandtheil elektropositiv, der andere negativ ist. Befindet sich nun eine solche Verbindung in Lösung, so sind die positiven und negativen Bestandtheile der verschiedenen Molekeln nach allen möglichen Seiten hin gerichtet. Wird aber eine solche Lösung in einen elektrischen Stromkreis eingeschaltet, so werden alle Molekeln derart gerichtet, daß sie ihre elektronegativen Hälften der Anode (positiven Elektrode), ihre positiven Hälften aber der Kathode zukehren. Durch die elektrische Anziehung und Abstoßung wird dann der Zusammenhang der binären Molekeln überwunden, an der Anode wird Chlor, an der Kathode Natrium frei, die Molekeln der dazwischen liegenden Flüssigkeitstheilchen aber bewegen sich gegen einander und verbinden sich mit einander; es verbindet sich also das Natriumatom der an der Anode zersetzten Molekel mit dem Chloratom der nächsten und so jedes Natriumatom einer Molekel mit dem Chloratom der folgenden. Auf diese Weise wird die Elektricität durch Vermittelung der erst frei werdenden und dann wieder in Verbindung tretenden Elementarbestandtheile, der Jonen, von der Anode zur Kathode übergeführt.

Bei dieser Anschauung, die allen Theorien über die Elektrolyse binärer Verbindungen zu Grunde liegt, bietet sich aber eine Schwierigkeit dar, auf welche Clausius aufmerksam gemacht hat. Der elektrische Strom muß zuerst die binären Molekeln drehen und die zu einer Gesammtmolekel vereinigten Jonen trennen. Dazu ist aber eine gewisse Kraft erforderlich, und so lange diese nicht vorhanden ist, kann keine Zersetzung der Molekeln stattfinden und kein Strom durch die Lösung gehen. Sobald aber die erforderliche Stärke der Kraft erreicht ist, müssen sehr viele Molekeln mit einem Male zersetzt werden,

und es muß plötzlich ein sehr starker Strom entstehen. Dies widerspricht aber der Erfahrung, daß die Zersetzung einfach der Stromstärke proportional ist und daß auch schon der schwächste Strom Zersetzung bewirkt. Um diesen Widerspruch zu lösen, erinnert Clausius an seine Hypothese über die Natur der flüssigen und festen Körper überhaupt. Indem er nämlich in der Molekularbewegung das eigentliche Wesen der Wärme erblickt, ist er genöthigt nicht nur in den gasförmigen Körpern, sondern auch in den tropfbaren Flüssigkeiten solche Bewegungen anzunehmen. In den letzteren sind die zu einer Gesammtmolekel gehörigen elektropositiven und negativen Bestandtheile, also die Ionen, überhaupt nicht fest mit einander verbunden, sondern nur mehr oder minder locker an einander gelegt. Die Gesammtmolekeln aber oscilliren in der Flüssigkeit in ziemlich weiten Bahnen hin und her, und wenn hierbei zwei Molekeln in eine solche Lage kommen, daß das positive Ion des einen von dem negativen Ion des andern stärker angezogen wird als von dem eignen, so werden die Molekeln sich spalten und es werden freie Ionen in der Flüssigkeit auftreten, die nachher wieder zur Spaltung anderer Molekeln Anlaß geben. So findet also in den Elektrolyten überhaupt kein Gleichgewichtszustand statt, sondern die in ganz unregelmäßigen Bahnen sich bewegenden Molekeln sind im Zustande der beständigen Zersetzung und Vereinigung begriffen. Wird nun die Flüssigkeit in einen Stromkreis eingeschaltet, so werden zunächst die freien Ionen ihre unregelmäßigen Bewegungen aufgeben und sich nach den Elektroden hin bewegen, die positiven Ionen zur Kathode, die negativen zur Anode hin, durch diese Bewegungen werden dann Gesammtmolekeln zerlegt werden und wird ein Strom zustande kommen.

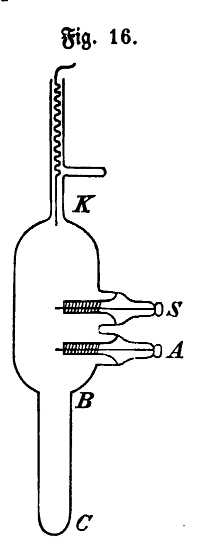
Diese Clausius'sche Theorie beansprucht nun, wie Graetz hervorhebt, allgemeine Gültigkeit, nicht blos für Lösungen, sondern für jede elektrolytisch leitende Substanz, mag sie in Lösung oder ein homogener Körper, fest oder flüssig sein. Jede solche Substanz muß sich im Zustande der Dissociation befinden und auch schon vor der Elektrolyse freie Ionen enthalten; denn sonst könnten Salze in festem Zustande den Strom nicht elektrolytisch leiten. Daß sie dies thun, ist aber bei einer großen Anzahl durch das Vorhandensein des Polarisationsstromes nach=

gewiesen, bei einigen ist die directe Elektrolyse vorgenommen worden, und bei allen wird es dadurch wahrscheinlich gemacht, daß ihre Leitungsfähigkeit mit steigender Temperatur wächst. Indessen hat schon das Vorkommen von freien Ionen in einer Flüssigkeit, wo nach Arrhenius häufig fast nur freie Ionen vorhanden sein sollen, etwas der Anschauung schwer Zugängliches, und noch schwerer erscheint es auf den ersten Blick, sich in festen Salzen freie Atome, z. B. im Kochsalz freie Natrium- und Chloratome vorzustellen. Aber nach der Clausius'schen Hypothese finden auch im Innern fester Körper Molekularbewegungen statt, und zwar derart, daß die Molekeln sich um gewisse Gleichgewichtslagen bewegen, die sie nie ganz verlassen, so lange nicht fremde Kräfte einwirken. Diese Bewegungen sind im Allgemeinen vibrirende, können aber auch sehr complicirter Art sein, da die Molekeln als Ganze oder auch in ihren Theilen schwingen können. Da hierbei Geschwindigkeiten verschiedener Größe auftreten, so werden auch Stöße von solcher Größe vorkommen, daß sie im Stande sind, den Zusammenhang der Ionen zu lösen. Die so erzeugte Dissociation wird naturgemäß mit wachsender Temperatur steigen. Bei freien Salzen wird diese Anschauung noch plausibler gemacht durch die Thatsache, daß namentlich in Jodsalzen von selbst Dissociation stattfindet, die sich durch Färbung und Aufsteigen von Dämpfen kund giebt, und dies häufig schon unterhalb des Schmelzpunktes.

Bisher hat man die Dissociation, welche zur Erklärung der elektrolytischen Leitung benutzt wird, als verschieden von der gewöhnlichen Dissociation betrachtet, die bei den meisten zusammengesetzten Substanzen bei Temperaturerhöhung eintritt. Graetz glaubt jedoch, daß ein solcher Unterschied nicht besteht. Soweit nun die Leitungsfähigkeit von der Anzahl der dissociirten Molekeln abhängt, ist eine rapide Vergrößerung derselben gerade am Schmelzpunkte nicht zu erwarten, eher würde jede molekulare Umlagerung eine solche hervorrufen. Was aber den zweiten Factor der Leitungsfähigkeit, die Beweglichkeit der Ionen, anlangt, so wird bei Flüssigkeiten angenommen, daß keine Molekel oder Theilmolekel an einem Verband mit bestimmten Nachbarmolekeln gebunden ist, sondern daß sie sich aus einer Gruppe in die andere begeben kann,

wodurch sich der schichtenweise Transport der Elektricität erklärt. Wenn daher bei festen Körpern ebenfalls Elektrolyse eintritt, so kann das nur dadurch geschehen, daß auch bei ihnen eine Molekel nicht absolut streng an ihren Ort gebunden ist und lediglich um ihn oscilliren kann, sondern man wird auch bei festen Körpern eine Loslösung einzelner Molekeln aus ihrem Verband und Ueberführung in einen andern Verband annehmen müssen. Solche „flüssige" Molekeln müssen wir in festen Körpern annehmen schon bei Temperaturen, bei denen der Körper noch absolut fest erscheint. Der scharfe Unterschied zwischen festen und flüssigen Körpern ist damit verwischt, wie denn auch ein solcher in der Natur nicht streng vorhanden ist.

Fig. 16.



Diese Anschauung liegt auch den Betrachtungen von Warburg und Tegetmeier über Elektrolyse des Glases und des Bergkrystalles[1]) zu Grunde. Daß Natrium elektrolytisch durch Glas wandert ist eine Thatsache, die u. A. von Warburg benutzt wird, um den Gasinhalt Geißler'scher Röhren von den letzten Resten von Wasserdampf und Sauerstoff zu befreien. Zu diesem Zwecke führt man häufig metallisches Natrium in die Röhren ein und erhitzt es in ihnen. Bei Anwendung käuflichen Natriums wird aber der Gasinhalt der Röhren verunreinigt durch die Gase, welche solches Natrium absorbirt enthält, und aus diesem Grunde entwickelt Warburg[2]) das Natrium aus der innern Glaswand des fertigen Rohres. Letzteres ist zu diesem Zwecke mit einem Ansatz BC (Fig. 16 in 1/5 nat. Größe) versehen, welcher sich in einem Bade von ungefähr 1/2 procentigem, auf 300° erhitztem Natriumamalgam befindet, welches mit dem Kupferpol eines Accumulators von 1000 bis 1200 Volt Spannungsdifferenz verbunden ist, während die Kathode K der Geißler-

1) Wiedemann's Ann. Bd. 35, S. 455.
2) Dies. Bd. 40, S. 1.

schen Röhre, welche an einem 0·3 mm starkem, auf 2 cm Länge eingeschmolzenen Platindraht befestigt ist, mit dem Zinkpol in Verbindung steht. Wenn dann der elektrische Strom aus der innern Wand des Glases tritt, so macht er dort metallisches Natrium frei, welches an die Wand des oberen, aus dem Bade hervorragenden Theiles von BC hin destillirt. Bei dieser Art der Einführung des Natriums in die Geißler'schen Röhren, wirkt dasselbe im Entstehungszustande auf den Sauerstoff und man kann die Einwirkung auf das Gas auf optischem Wege verfolgen, wie a. a. O. näher angegeben ist.

Ebenso wie gewöhnliche Gläser leitet auch bei höherer Temperatur der Bergkrystall gut, und wenn Natriumamalgam die Anode bildet, so wandert durch eine senkrecht zur Hauptachse geschnittene Platte Natrium hindurch, wobei das Gewicht der Platte ungeändert bleibt. In den Richtungen senkrecht zur Hauptachse erweist sich dagegen das Bergkrystall auch bei höherer Temperatur als ein ausgezeichneter Isolator.

Bei der Deutung dieser Thatsachen haben Warburg und Tegetmeier die Voraussetzung gemacht, daß der Bergkrystall sich im Bezug auf seine electrolytische Leitung wie ein homogener Körper verhält, und daß das Alkalimetall als kieselsaures Metall im Bergkrystall ähnlich verbreitet ist, wie ein Salz in seinem Lösungsmittel. Da nun der Bergkrystall nur in Richtung seiner Hauptachse leitet, so muß man weiter annehmen, daß der im Krystall verbreitete Electrolyt an der Krystallstructur theilnimmt.

Dagegen hat J. Curie die Meinung ausgesprochen, es sei Wasser oder eine wässrige Lösung eines Salzes im Bergkrystall enthalten, und zwar in Röhren oder Canälen, die mit der krystallographischen Hauptachse parallel laufen. Ebenso hat auch J. Beckenkamp angenommen, daß der im Bergkrystall enthaltene Electrolyt eine wässrige Lösung sei, doch denkt er sich, daß diese Lösung in äußerst feiner gleichmäßiger Vertheilung, etwa intermolekular, die ganze Quarzmasse durchdringt.

Indessen haben neuere Versuche von Tegetmeier[1]) dargethan, daß der Bergkrystall in der Richtung seiner Achse als homogener Körper leitet und daß

1) Wiedemann's Ann. Bd. 41, S. 18.

die leitende Substanz, welche in ihm in großer Verdünnung enthalten ist und an der Krystallstructur theilnimmt, in ihm ein viel größeres molekulares Leitungsvermögen besitzt als im Glase.

Die Analysen ergaben für die leitende Substanz (Natrium und Lithium) 1/1240 bis 1/3300 vom Gewicht des Bergkrystalles. Leitete derselbe durch glasartige, in Richtung der Hauptachse ihn durchziehende Fäden, so müßte sein specifischer Leitungswiderstand auch 1240 bis 3300 mal größer als der des Glases sein, was nicht der Fall ist; oder die glasartige leitende Substanz der Fäden müsste ein Leitungsvermögen haben, beinahe 1000 mal größer als das der bekannten Gläser, welche Annahme durch keine Thatsachen unterstützt wird.

Elektrische Wellen. — Bei Anstellung der Hertz'schen Versuche, über welche im XXV. Jahrg. dieses Jahrbuches, S. 218, Bericht erstattet worden ist, macht es oft bedeutende Schwierigkeit, die primäre Funkenstrecke längere Zeit hindurch gleichmäßig wirksam zu erhalten. Dem hat H. Classen auf einfache Weise abgeholfen. [1]) Derselbe benutzte bei seinen Versuchen im physikalischen Staatslaboratorium in Hamburg einen großen Ruhmkorff'schen Inductionsapparat mit einem sehr schnell arbeitenden Desprez'schen Unterbrecher, welcher Funken bis zu 14 cm geben konnte. Wurden nun die Enden der secundären Rolle mit Conductoren belastet und die Entladungskugeln auf wenige Centimeter genähert, so geschah die Entladung meist in Form eines continuirlichen rosa Lichtbandes und war unbrauchbar für die Hertz'schen Versuche. Als aber der Luftstrom einer Münke'schen Wasserluftpumpe oder auch ein Dampfstrahl continuirlich zwischen den Kugeln hindurchgeblasen wurde, verschwand das Band und es trat an seine Stelle ein Strom von scharfen, knatternden Funken, der sich stundenlang erhalten ließ. Es scheint hiernach, als wenn bei der gewöhnlichen Entladung durch ein Lichtband fortwährend fortgerissene Metalltheilchen eine dauernde Leitung herstellten und erst nach dem Hinwegblasen dieser Theilchen der eigentliche Entladungsfunke zu Stande kommt.

In ähnlicher Weise wie hier Classen hat übrigens schon

1) Wiedemann's Ann. Bd. 39, S. 647.

vor längerer Zeit Rijke die Einwirkung eines Luftstromes auf den Unterbrechungsfunken eines Inductoriums benutzt, um eine stärkere Wirkung in der secundären Rolle zu erzielen. [1])

Um die Hertz'schen Versuche einer größeren Anzahl von Personen demonstriren zu können, hat R. Ritter versucht, die im secundären Leiter erregten Schwingungen durch die Zuckungen eines stromprüfenden Froschschenkels nachzuweisen. [2]) Die Apparate, primärer und secundärer Leiter und die parabolischen Hohlspiegel waren dieselben wie bei Hertz. Die Versuche wurden in einem geraden Gange im Keller des physikalischen Instituts in Berlin ausgeführt; bei 38 m Abstand der beiden parabolischen Hohlspiegel konnten noch Funken im secundären Leiter wahrgenommen werden. Um nun die Zuckungen eines Froschschenkels benutzen zu können, wurde hinter dem die elektrischen Schwingungen empfangenden Spiegel an jeden der von den beiden Haupttheilen des secundären Leiters zur Funkenstrecke führenden Drähte ein dünner Kupferdraht angelöthet, und die freien Enden dieser beiden Drähte bildeten die Elektroden, über welche der Froschnerv gelegt wurde, so daß ein Nebenschluß der secundären Funkenstrecke hergestellt wurde. Wurde die secundäre Funkenstrecke so eingestellt, daß Funken übersprangen, so zuckte auch der Froschschenkel bei jedem Funken.

Später hat Ritter den Versuch in der Weise gemacht, daß er den mit den beiden Hinterbeinen des Frosches in Verbindung gelassenen unteren Theil des Rückgrates festklemmte, so daß die Beine frei herabhingen, einen der neben dem Rückgrat entlang laufenden Nerven durchschnitt und möglichst rein präparirt über das freie Ende eines der angelötheten dünnen Kupferdrähte legte. Sobald dann Funken in der Funkenstrecke des secundären Leiters übergehen, treten auch lebhafte Zuckungen desjenigen Beines ein, zu welchem der mit der einen Elektrode in Berührung befindliche Nerv gehört, und zwar sind diese Zuckungen kräftiger, als wenn beide Elektroden den Nerv berühren.

Auch noch verschiedene andere Physiker haben Methoden zur Beobachtung, zur Demonstration und zur genauen Messung

---

1) Poggend. Ann. Bd. 117, S. 276 (1862).
2) Wiedemann's Ann. Bd. 40, S. 53.

der elektrischen Wellen angegeben, die von dem Hertz'schen Verfahren (Beobachtung des Auftretens und Verschwindens seiner Funken) abweichen. So bedient sich G. F. Fitzgerald[1]) der Schwankungen eines empfindlichen Galvanometers von großem Widerstand, das als Nebenschluß zu der Funkenstrecke geschaltet ist.

Boltzmann[2]) hat die feinen, zwischen einer Kugel und einer Spitze auftretenden Fünkchen einem großen Auditorium demonstrirt, indem er die Kugel mit einem empfindlichen Elektroskop, die Spitze aber mit dem Pole einer galvanischen Batterie verband, deren anderer Pol zur Erde abgeleitet war. So lange keine Fünkchen übersprangen, blieb das Elektroskop ungeladen; die Fünckchen aber bildeten bei ihrem Erscheinen sofort eine leitende Brücke zwischen Kugel und Spitze und brachten das Elektroskop zum Ausschlag. Auf diese Art konnten auf 36·8 m Abstand der primären und secundären Inductoren die durch einen einzigen Primärfunken erzeugten secundären Fünkchen noch mit Sicherheit nachgewiesen werden, und auf 8·7 m Entfernung wurden sämtliche Hertz'sche Versuche einem Auditorium von ungefähr 200 Personen, allen sichtbar, demonstrirt, wobei zu jedem Versuche nur drei bis vier Primärfunken erforderlich waren.

E. J. Dragoumis ersetzt die Hertz'sche Funkenstrecke durch eine Geißler'sche Röhre, welche besser sichtbar ist.[3])

H. Rubens und R. Ritter aber haben sich eines besonders für genaue Messungen geeigneten Apparates bedient, welcher die Messung der durch Wechselströme oder elektrische Schwingungen in einem kurzen Stück der Leitung erzeugten Stromwärme durch Beobachtung der Aenderung des Leitungswiderstandes ermöglicht und daher als ein „Bolometer für elektrische Schwingungen" bezeichnet werden kann.[4]) Mit einem solchen Apparate haben die beiden Genannten im Physikalischen Institut der Universität Berlin das Verhalten von Drahtgittern gegen elektrische Schwingungen quantitativ untersucht.[5])

1) Nature XLI, p. 295.
2) Wiedemann's Ann. Bd. 40, S. 399.
3) Nature XXXIX, p. 548.
4) Beschrieben in Wiedemann's Ann. Bd. 37, S. 529.
5) Dies. Bd. 40, S. 55.

Messende Untersuchungen elektrischer Schwingungen hat auch Ignaz Klemenčič durchgeführt,[1]) und zwar mit Hilfe eines zwischen die beiden Secundärinductoren eingeschalteten Thermoelementes.

Zu merkwürdigen Ergebnissen sind E. Sarasin und L. de la Rive bei Widerholung der Hertz'schen Versuche gelangt.[2]) Sie fanden nämlich, daß die Abstände der Knoten und Bäuche, also auch die Längen der elektrischen Wellen, abhängig sind von den Dimensionen der Resonatoren d. h. nach der von Fred. T. Trouton vorgeschlagenen Bezeichnungsweise[3]) der kreisförmigen, zur Erkennung der Knoten und Bäuche dienenden Leiter. Sie ziehen hieraus den Schluß, daß bei den elektrischen Schwingungen analoge Erscheinungen auftreten, wie bei den akustischen Schwingungen die verschiedenen Obertöne, die neben dem Grundtone wahrzunehmen sind. In der von einem Hertz'schen Erreger ausgehenden elektrischen Schwingungsbewegung läßt sich innerhalb gewisser Grenzen eine Welle von beliebiger Länge nachweisen, der Abstand der Knoten und Bäuche ist nur von den Dimensionen des zu ihrer Erkennung benutzten Resonators abhängig. Das von einem Erreger erzeugte Wellensystem enhält also Wellen von allen Längen zwischen bestimmten Grenzen, und jeder Resonator zeigt diejenigen Wellen an, deren Länge der eignen Schwingungsdauer entspricht. Sarasin und de la Rive bezeichnen dieses gleichzeitige Auftreten von Wellen verschiedener Länge in dem von einem und demselben primären Erreger erzeugten Wellensystem als multiple Resonanz der elektrischen Schwingungen.

Spätere Versuche derselben beiden Physiker[4]) beschäftigten sich mit der Fortpflanzung von elektrischen Wellen in Drähten einestheils und anderntheils durch die Luft ohne Vermittelung von Drähten. Es ergab sich dabei, daß die Wellen in der Luft nur sehr wenig oder gar nicht länger sind als in Drähten, und daß also auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in der Luft wesentlich die gleiche ist wie in den

---

1) Wiedemann's Ann. Bd. 42, S. 416.
2) Archives de Genève T. XXIII, p. 113.
3) Nature XXXIX, p. 390.
4) Archives de Genève T. XXIII, p. 557.

Drähten. Auch bei Fortpflanzung in der Luft ließen sich in der von einem und demselben primären Erreger ausgehenden Oscillationsbewegung Wellen von verschiedener Länge nachweisen, es trat also auch hier eine „multiple Resonanz“ auf, doch waren die Grenzen in der Luft viel enger als bei den Drähten.

Zu dem Ergebnisse, daß die Geschwindigkeit der Elektricität in Drähten, für welche Hertz 200000 km/s angibt, ebenso groß ist als in der Luft, nämlich ungefähr 300000 km/s, gelangt auch Ernst Lecher.[1]) Hiernach pflanzen sich die elektrischen Schwingungen nicht nur in der Luft, sondern auch im Draht mit Lichtgeschwindigkeit fort. Dasselbe, auch theoretisch sehr wahrscheinliche Resultat, hat übrigens schon früher J. J. Thomson ausgesprochen.[2]) Wie Dragoumis wandte auch Lecher eine Geißler'sche Röhre an. Seine Anordnung war im Wesentlichen folgende: Zwei quadratische Blechplatten A und A′ von 40 cm Seitenlänge sind durch ein 100 cm langes Drahtstück verbunden, das in der Mitte durchschnitten ist; dort sind zwei Messingkugeln F von ungefähr 3 cm Durchmesser angebracht, die etwa 0·75 cm von einander abstehen und mittels eines dünnen Drahtes mit den Polen eines kräftigen Inductoriums verbunden sind. Zur Stromunterbrechung benutzte Lecher einen Foucault'schen Quecksilberinterruptor. Den Platten A, A′ gegenüber stehen in ungefähr 4 cm Entfernung zwei gleichgroße Platten B und B′, von denen zwei Drähte ausgehen, die zunächst einander bis auf 10 bis 50 cm genähert und dann parallel auf eine Entfernung von mindestens 400 cm fortgeführt werden bis nach ihren Enden T und T′, wo Schnuren an ihnen befestigt sind, welche das Spannen der Drähte ermöglichen. Ueber die Drahtenden T und T′ wird eine ausgepumpte Glasröhre ohne Elektroden gelegt, am besten mit Stickstoff und einer Spur Terpentindampf gefüllt; infolge der elektrischen Schwingungen in den Drähten beginnt diese Röhre zu leuchten. Legt man aber während des Leuchtens der Röhre einen Drahtbügel quer über die parallelen Drähte, so wird das Leuchten aufhören; beim Verschieben des Drahtbügels findet man nun gewisse, merkwürdig scharf definirte

1) Wiedemann's Ann. Bd. 41, S. 850.
2) Proceedings of the Roy. Soc. of London. XLVI, p. 11 (1889).



Stellen, wo die Röhre plötzlich wieder aufleuchtet (Schwingungs-Bäuche), und die Aufsuchung dieser Stellen bildet bei Lecher's Arbeit die Hauptsache.

Der von Lecher angegebenen Anordnung hat sich auch H. Hertz bedient, um die mechanischen Wirkungen elektrischer Drahtwellen experimentell zu untersuchen.[1] Die beiden parallelen Drähte hatten einen Abstand von ungefähr 30 cm und wurden bis in eine Entfernung von 6·08 m fortgeführt, wo sie sich vereinigten. In veränderlichen Entfernungen vom Anfang wurden die Drähte durch eine Brücke miteinander verbunden. Stellte man diese etwa 1·2 m von den secundären Platten entfernt, so entstanden in den Drähten zwischen dem Ende und der Brücke sehr lebhafte stehende Schwingungen, einer halben Wellenlänge entsprechend. Bei dieser Anordnung waren die Leiter der zu beobachtenden Kräfte gegen fremde elektrostatische Kräfte nicht nur dadurch geschützt, daß die Drähte ein in sich geschlossenes Leitersystem bildeten, sondern man konnte den Schutz auch noch zu einem vollständigen machen durch ein die wirksamen Theile umgebendes Drahtnetz, welches mit den Knotenpunkten (an der Brücke und an der Endschlinge) verbunden ward.

Zur Messung der mechanischen Wirkungen der elektrischen Kraft diente ein cylindrisches Röhrchen aus Goldpapier von 5·5 cm Länge und 0·7 cm Durchmesser, das innerhalb eines Glaskästchens mit horizontaler Achse an einem Coconfaden aufgehängt war. Ein sehr kleiner Magnet gab dem Röhrchen eine feste Lage, und ein kleiner Spiegel ermöglichte die Messung der Ablenkungen aus dieser Lage. Wurde dieser Apparat im Laufe der Schwingung aufgestellt und verlängerte man die Wellenlängen und verschob die Bäuche durch Einstellung der Brücke in verschiedenen Entfernungen, so änderte sich auch die Größe der Ausschläge. Aus den Versuchen ließ sich erkennen, daß die Form der Schwingungen von einer einfachen Sinus-Schwingung merklich abweicht.

Weitere Versuche wurden angestellt zum Nachweis der magnetischen Kraft. Dazu diente ein kreisförmiger Reif von 65 mm Durchmesser aus 2 mm dickem Aluminiumdraht, welcher

1) Wiedemann's Ann. Bd. 42, S. 407.

mit Magnet, Spiegel und Glasgehäuse versehen und um einen Durchmesser drehbar aufgehängt war. Man hätte nun vermuthen sollen, daß die Endpunkte des horinzontalen Durchmessers von den nächstliegenden Theilen der wellentragenden Drähte angezogen würden, und daß diese Wirkung im Bauche der Schwingungen am größten, im Knoten aber Null sein würde. In Wirklichkeit aber blieb der Reif im Knoten (an der Endschlinge der Drähte) nicht in Ruhe, sondern nahm Ablenkungen an von der Ordnung derjenigen, die der Cylinder im Bauche der Schwingungen zeigte.

Hertz schließt aus diesen Wahrnehmungen, „daß sich neben der elektrischen Schwingung noch eine Schwingung anderer Art geltend mache, deren Knotenpunkte nicht mit jenen der elektrischen Schwingung zusammenfallen, daß diese Schwingung wie die elektrische sich durch eine gerichtete Zustandsänderung des Raumes bemerkbar macht, daß aber die charakteristische Richtung der neuen Schwingung auf der der elektrischen senkrecht steht. In Wahrheit werden wir, über die Beobachtung hinausgehend, die neue Schwingung ohne Weiteres mit der von der Theorie geforderten magnetischen Schwingung identificiren. Die schnell wachsende magnetische Kraft muß in dem geschlossenen Reif einen im gleichen Rhythmus wechselnden Strom induciren und auf diesen zurückwirkend den Reif ablenken. Die magnetische Kraft hat ihren größten Werth im Knoten der elektrischen Schwingung und ihre Richtung ist daselbst senkrecht auf der Ebene der Drahtschleife."

Wird der Reif vom Knoten nach dem Bauch der elektrischen Schwingungen hin verschoben, so nimmt die Abstoßung sehr schnell ab, wird in einiger Entfernung Null und geht dann in eine Anziehung über, welche bis zum Bauche zunimmt.

„Die mechanischen Wirkungen der elektrischen und der magnetischen Kraft erweisen sich, wie es der Theorie entspricht, im Allgemeinen von gleicher Größenordnung; das Ueberwiegen der einen oder der andern in jedem besonderen Falle ist wesentlich von den Verhältnissen der nächstbenachbarten Theile des Ringes und der festen Leitungen bedingt. Jemehr sich dieselben verschwindend dünnen Drähten nähern, destomehr vermag die magnetische Kraft zur Geltung zu kommen; je breiteren Flächen sich dieselben zuwenden, desto mehr wird die magnetische von der elektrischen in den Hintergrund gedrängt."

Meteorologie.[1])

Die Sonnen-Constante, d. h. die Wärmemenge, welche die Sonne in der Minute auf ein Quadrat-Centimeter Oberfläche an der oberen Grenze der Atmosphäre strahlt, ist von R. Savélief in Kiew neu bestimmt worden,[2]) dessen aktinometrische Beobachtungen schon im vorigen Jahrg. dieses Jahrbuchs, S. 206, erwähnt worden sind. Derselbe hat nun einen besonders günstigen Tag, 26. December 1890, benutzt, um aus den Aufzeichnungen seines Aktinographen jene wichtige Constante nach den von Crova aufgestellten Formeln zu berechnen. Der Himmel war an diesem Tage von morgens bis abends rein blau, das Barometer schwankte in 24 Stunden nur um 0.5 mm, die Temperatur der Luft von —17·5° bis —22·4°, die Dampfspannung von 0·7 bis 0·9 mm; die Aufzeichnungen des Aktinographen vor- und nachmittags waren symmetrisch. Aus ihnen fand nun Savélief für den Durchlässigkeitscoëfficienten (vgl. S. 204 des vor. Jahrg.) für Atmosphärenschichten zwischen $d = 4$ bis $d = 10$ den Werth $p = 0·647 \pm 0·018$, und für die Sonnen-Constante ergaben sich Werthe zwischen $Q = 3·571$ und $Q = 3·609$ Calorien, im Durchschnitt $Q = 3·589$ Calorien. Reducirt man diesen Werth auf den mittleren Abstand der Sonne von der Erde, so findet man

$$Q = 3·47 \text{ Calorien.}$$

Dieser Werth liegt zwischen dem von Langley und dem von Ångström gefundenen Werthe (3 und 4), welche beide erheblich größer sind als die von früheren Beobachtern gegebenen Werthe.

Die im vorigen Jahrg. dieses Jahrbuchs S. 203 u. f.

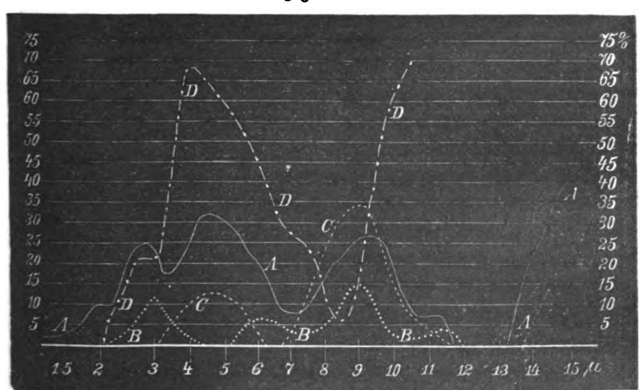
1) Eine interessante Arbeit über „die Anfänger der meteorologischen Beobachtungen und Instrumente" hat G. Hellmann im II. Jahrg. der Monatsschrift „Himmel und Erde", S. 113 und 172 veröffentlicht. Derselbe hat auch kürzlich (Meteorolog. Ztschr., Aprilheft 1891, S. 158) darauf hingewiesen, daß Leibniz in einem am 3. Februar 1702 von Hannover aus an Johann Bernoulli d. Ae. gerichteten Briefe (abgedruckt im „Virorum celeberr. G. G. Leibnitii et Johan. Bernoulli Commercium philos. et math. Lausannae 1742, Vol. II, p. 70) sehr deutlich das Princip des Aneroid-Barometers (Ersatz des Quecksilbers durch eine elastische Feder) angegeben hat. Wie soviele andere Ideen Leibnizen's ist auch diese damals ohne Folge geblieben, und das erste derartige Barometer ist erst 1847 von Vidi construirt worden.

2) Comptes rendus T. CXII, p. 1200.

erwähnten Forschungen von Ångström über die Absorption der Wärmestrahlen durch Kohlensäure u. s. w. sind von demselben nach doppelter Richtung weiter fortgeführt worden.[1]) Zunächst nämlich hat er noch einige andere Kohlenstoffverbindungen, wie Methan, Aethylen, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff auf die Absorption geprüft, welche sie im infrarothen Theile des Spectrums ausüben, sodann aber hat er auch bei einigen Substanzen die Absorption im flüssigen Zustande mit der im gasförmigen verglichen.

Vom Aethylen wußte man bereits, daß es die Wärmestrahlen stark absorbirt. Ångström fand nun bei diesem Gase

Fig. 17.



zwei große Absorptionsgebiete, deren erstes von $\lambda = 1{\cdot}28\ \mu$ ($1\ \mu = 0{\cdot}001$ mm) bis $\lambda = 11{\cdot}47\ \mu$ reicht, während das zweite bei $\lambda = 13{\cdot}45\ \mu$ beginnt und bis über die Grenze der Messungen (über $\lambda = 15\ \mu$) hinausgeht. In dem großen Absorptionsgebiete aber befinden sich noch fünf Maxima, deren Lage und Größe durch die Linie AA in Fig 17 angedeutet ist, wobei 1 mm Höhe 2 Procent Absorption bedeutet.

Reines Methan zeigte zwei scharf getrennte Absorptions-

1) Oefversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1890, p. 331. Auszug in der Naturwissensch. Rundschau 1891, Heft 1.

gebiete von $\lambda = 1·28$ bis $\lambda = 3·92\ \mu$ mit Maximis bei $\lambda = 2·12\ \mu$ (Absorption = 13 Proc.) und $\lambda = 3·18\ \mu$ (Abs. = 28·1 Proc.) und von $\lambda = 8·41$ bis $\lambda = 13·24\ \mu$ mit einem Maximum bei $10·90\ \mu$ (Abs. = 58·8 Proc.).

Die frühere Untersuchung hatte auch bei Kohlensäure und Kohlenoxydgas zwei gesonderte Absorptionsgebiete nachgewiesen; für Kohlensäure liegen die Maxima bei $\lambda = 2·60\ \mu$ und $\lambda = 4·32\ \mu$, für Kohlenoxyd bei $\lambda = 2·48\ \mu$ und $4·52\ \mu$.

Reiner Aether zeigte in Dampfform ein Absorptionsgebiet von $\lambda = 1·59$ bis zur Grenze der Beobachtungen mit Maximis bei $\lambda = 3·49\ \mu$ (Abs. = 55·7 Proc.), $\lambda = 5·53\ \mu$ bis $\lambda = 5·92\ \mu$ (Abs. = 23·9 Proc.) und bei $\lambda = 9·79\ \mu$ (Abs. = 85·3 Proc.); nachdem dann die Absorption auf 77·1 Proc. gesunken war, erreichte sie bei $\lambda = 14·54\ \mu$ wieder 84·8 Proc. Minima lagen bei $\lambda = 4·72\ \mu$ (Abs. = 21·7 Proc.) und $\lambda = 6·52\ \mu$ (Abs. = 14·1 Proc.). Die Absorption des flüssigen Aethers in einer Schicht, welche der untersuchten Dampfschicht entsprach, stimmte von $\lambda = 3·22\ \mu$ bis $\lambda = 6·52\ \mu$ mit der des Dampfes überein, zu beiden Seiten dieses Gebietes aber war die Absorption der Flüssigkeit größer.

Benzoldampf besitzt zwei Absorptionsgebiete, vgl. die Linie BB in Fig. 17. Eine ganz entsprechende Curve ergab flüssiges Benzol. Dieselbe lag allerdings größtentheils über der Curve des Dampfes, doch enthielt auch die nur 0·056 mm dicke Flüssigkeitsschicht mehr Benzol als die mit Benzoldampf gefüllte Röhre.

Die Absorption des Schwefelkohlenstoffs im dampfförmigen Zustande zeigt uns die Curve CC in Fig. 17, welche aus zwei getrennten Theilen besteht. Vom flüssigen Schwefelkohlenstoff würde der Quantität nach eine Schicht von 0·08 mm Dicke der Dampfschicht in der zur Untersuchung benutzten Röhre von 120 mm Länge äquivalent sein. Indessen wirkte schon eine Flüssigkeitsschicht von 0·056 mm stärker absorbirend als der Dampf in dem zweiten Absorptionsgebiet. Immer aber war hier und auch bei einer Flüssigkeitsschicht von 0·096 mm der Charakter der Absorptionscurve derselbe wie beim Schwefelkohlenstoff-Dampf.

Tyndall hat vordem behauptet, daß Wasserdampf und tropfbar flüssiges Wasser dieselben Strahlen und der Menge der

Molekeln entsprechend auch in gleicher Menge absorbiren. Dem entgegen hat Ångström bei seiner früheren Untersuchung festgestellt, daß das tropfbar flüssige Wasser auch noch andere Strahlen als der Wasserdampf und überhaupt mehr absorbirt als dieser. Auch die neue Untersuchung zeigt, daß eine Flüssigkeit und ihr Gas bezüglich der Quantität nicht die gleiche Absorption zu haben brauchen. Bei manchen Substanzen allerdings, z. B. bei Aether und Benzol, würde man bei den verschiedenen Aggregatzuständen keinen merklichen Unterschied wahrnehmen, wenn man die gesammte Absorption messen und sich nicht auf einzelne Bezirke beschränken wollte; bei anderen Körpern dagegen, wie beim Wasser und Schwefelkohlenstoff, ist ein sehr deutlicher Unterschied vorhanden.

Im Allgemeinen scheinen die Kohlenstoff-Verbindungen Maxima in der Nähe von $\lambda = 2{\cdot}90\,\mu$ und $4{\cdot}50\,\mu$ zu besitzen, und es ist daher von Interesse, daß Ångström auch ein Paar kleine Diamanten auf ihre Absorption untersucht hat. die Curve DD in Fig. 17 stellt das Ergebniß dar. Die Beziehung zwischen der Absorption eines Elementes und demjenigen seiner Verbindungen bedarf jedoch noch einer näheren Untersuchung.

Einen werthvollen Beitrag zu unserer Kenntniß des tellurischen, d. h. von der Absorption innerhalb unserer Atmosphäre herrührenden Theiles des Sonnenspectrums hat Ludwig Becker geliefert, welcher auf der Sternwarte zu Edinburg eine Reihe von Beobachtungen über das Sonnenspectrum in mittleren und geringeren Höhen ausgeführt hat.[1]) Die von ihm untersuchte Region liegt zwischen den Wellenlängen $\lambda = 602{\cdot}4$ und $486{\cdot}1\,\mu\mu$. Zur Ermittelung der Wellenlänge stellte Becker sein Teleskop fest und notirte genau die Stellung eines beweglichen Diffractionsgitters in dem Augenblick, wenn eine Linie nach der anderen mit dem Fadenkreuz im Gesichtsfelde zur Deckung kam. Bei Anwendung eines Rowland'schen Gitters betrug die Winkeldifferenz zwischen den Stellungen des Gitters, welche die Componenten der Linie E_1 des Spectrums in dieselbe Richtung brachten, eine Bogensecunde für das Spectrum

1) Transactions of the Royal Soc. of Edinburgh Vol. XXXII, Part III (1890). Referat in Nature XLIII, p. 399.

zweiter Ordnung. Diese kleine Winkelbewegung wurde aber 16800 mal vergrößert durch eine Anzahl Räder, an deren letztem das Gitter angebracht ist. Wenn der Beobachter das eine Rad in Gang setzt, so wird die Bewegung durch andere Räder und Schrauben ohne Ende weiter übertragen bis zuletzt das Gitter in langsame Rotation versetzt wird, wodurch dann die einzelnen Spectrallinien der Reihe nach durch das Gesichtsfeld geführt werden. In dem Augenblicke, in welchem eine Linie durch den Kreuzungspunkt der Fäden des Fadenkreuzes geht, drückt der Beobachter je nach dem Grade der Dunkelheit dieser Linie eine oder mehrere Nadeln nieder, welche Stiche in einen Papierstreifen machen, der gleichfalls durch Mechanismus bewegt wird. Von der Entfernung, welche die einzelnen Linien auf diesem Streifen haben, erhält man eine Vorstellung durch die Angabe, daß die beiden D-Linien $19^3/_4$ Zoll (47·6 cm) von einander abstehen; die ganze beobachtete Region von $\lambda = 602{\cdot}4$ bis $486{\cdot}1\ \mu\mu$ beansprucht eine Länge von 314 Fuß (95·7 m). Der wahrscheinliche Fehler bei der Bestimmung der Wellenlänge einer Linie, der übrigens auch etwas von der Intensität derselben abhängt, soll nur etwa $0{\cdot}02\ \mu\mu$ betragen.

Auf Grund dieser Beobachtungen giebt Becker ein Verzeichniß von 3637 Spectrallinien, darunter 928 tellurische. Wenn man 28 Linien ausnimmt, so besteht das ganze tellurische Spectrum aus drei Banden, welche zwischen 602·0 und 566·6 $\mu\mu$, 553·8 und 538·6 $\mu\mu$, und 511·1 und 498·1 $\mu\mu$ liegen, und beziehentlich 678, 106 und 116 Linien enthalten. Die eigenen Beobachtungen und die von früheren Beobachtern gewonnenen Ergebnisse veranlassen Becker zu der Anschauung, daß die Wasserdampf-Linien der zuerst genannten Bande in zwei Gruppen getrennt werden durch eine Gruppe schwacher Linien, welche wahrscheinlich dem Sauerstoff der Atmosphäre ihren Ursprung verdanken. Diese beiden Gruppen sind als Regenbande und δ-Bande bezeichnet worden. Schon Brewster hat dieselben gekannt, und seine Zeichnung der tellurischen Absorptionsbanden giebt auch unter der Benennung ζ und ι die beiden andern vorstehend erwähnten Banden, sowie einige andere, welche in Wirklichkeit nicht von der Absorption in der Atmosphäre herzurühren scheinen. Die Wasserdampf-Bande ι, zwischen den Fraunhofer'schen Linien b und F gelegen, wird von Ång-

ström als im Sommer sehr kräftig beschrieben, und Maxwell Hall hat sie auf Jamaika als Regen-Indicator benutzt.

Von dem bedeutenden Betrage der Absorption der Lichtstrahlen durch die Atmosphäre geben die Mittheilungen über die Helligkeit der Sterne auf hohen Bergen eine anschauliche Vorstellung, welche wir Dr. Müller vom astrophysikalischen Observatorium bei Potsdam verdanken.[1]) Derselbe hielt sich von Mitte Juli bis Ende September 1889 auf dem Säntis auf, um dort in beträchtlicher Höhe (2467 m) photometrische und spectroskopische Beobachtungen anzustellen. Zwar war das Wetter sehr ungünstig, es gelang aber doch, in 9 vollkommen klaren Nächten 13 Sterne in verschiedenen Höhen über dem Horizonte mittels eines großen Wanschaff'schen Photometers mit dem Polarsterne zu vergleichen. Dabei hat sich nun das merkwürdige Resultat herausgestellt, daß ein im Zenith stehender Stern auf einem 2500 m hohen Berggipfel um etwa 0·1 bis 0·2 Größenclassen heller erscheint als in der Ebene, daß dagegen bei tiefem Stande des Sternes der Helligkeitsunterschied zwischen Berggipfel und Ebene 0·5 bis 0·7 Größenclassen beträgt. Daraus erklärt es sich, daß auf hohen Bergen viel mehr kleine, an der Grenze der Sichtbarkeit stehende Sterne sichtbar sind, als in der Ebene.

Die abnormen Temperaturverhältnisse des westlichen Europa in den letzten Jahren erkennt man recht deutlich aus einer von Lancaster gegebenen Zusammenstellung der Abweichungen der Jahrestemperaturen der fünf Jahre 1886—90 von den Normalwerthen für eine große Anzahl Stationen.[2]) Besonders deutlich tritt die Erniedrigung der Temperatur in Frankreich und Deutschland hervor, und nach der von Lancaster entworfenen Karte liegt das Centrum der Kälteinsel über Nordfrankreich, Südbelgien und Westdeutschland; von da an nimmt die Temperaturdepression nach allen Seiten hin ziemlich regelmäßig ab bis zu einer fast kreisförmigen Linie von der Abweichung Null, welche ganz Großbritannien umschließt, durch den südlichen Theil von Schweden geht, dann längs der deutsch-russischen Grenze hinläuft, durch

1) Vierteljahrsschrift d. Astron. Ges. XXV, S. 141.
2) „Ciel et Terre“ XII, p. 132; Auszug im Juniheft 1891 der Meteorolog. Ztschr., S. 239.

Ungarn, Süditalien, die Nordküste von Afrika sich hinzieht, quer durch Spanien läuft und wieder in sich zurückkehrt. In der folgenden Tabelle sind die Stationen in Gruppen zusammen gefaßt.

	Abweichung vom Normalwerth				
	1886	1887	1888	1889	1890
Nord-Europa	1·1°	1·1°	— 0·7°	1·7°	1·8°
England	— 0·6	— 0·1	— 0·5	0·2	0·2
Nord-Deutschland	— 0·6	— 0·9	— 1·6	— 0·6	— 0·5
Nord-Frankreich, Belgien	— 1·1	— 1·9	— 1·4	— 0·9	— 1·1
Süd-Frankreich, Spanien	— 1·0	— 1·6	— 1·6	— 1·0	— 1·0
Süd-Deutschland	— 0·5	— 1·9	— 1·7	— 1·3	— 1·6
West-Oesterreich	0·1	— 0·8	— 0·9	— 0·3	— 0·4
Ungarn	— 0·2	— 0·6	— 1·0	— 0·2	— 0·0
Italien	0·3	— 0·2	— 0·5	— 0·7	— 0·8
Rußland	0·5	0·9	— 1·7	0·4	1·1
Sibirien	— 1·0	— 0·4	— 0·8	— 1·8	— 1·8

Man sieht aus diesen Zahlen, daß im Allgemeinen das Jahr 1888 die stärkste Temperaturdepression gezeigt hat.

Merkwürdig ist es, daß die sibirischen Stationen (Irkutsk und Taschkent) in allen fünf Jahren beträchtliche Depressionen gehabt haben, während im europäischen Rußland nur 1888 eine solche angegeben wird. Lancaster vermuthet zwischen dieser thermischen Depression in Sibirien und derjenigen im westlichen Europa einen Zusammenhang.

Die Temperaturabnahme mit wachsender Höhe. — Schon im II. Jahrg. dieses Jahrbuchs, S. 126 u. f., ist der Temperatur-Beobachtungen gedacht worden, welche Glaisher auf seinen Ballonfahrten angestellt hat, um das Gesetz der Temperaturabnahme mit wachsender Höhe festzustellen. Derartige Beobachtungen bilden auch jetzt noch einen Hauptgegenstand bei allen wissenschaftlichen Luftfahrten. Neuere Resultate bezüglich dieser Frage sind u. a. von V. Kremser veröffentlicht worden,[1]) welcher am 23. Juni 1888 mit v. Sigsfeld eine Fahrt in dessen Ballon „Herder“ unternahm. Die Auffahrt erfolgte in Berlin um $9^h 21^m$ vormittags, die Landung unweit Celle nachmittags 4^h. Ueber Norddeutschland lag damals ein Gebiet hohen Luftdruckes, dessen Kern sich bei den

1) Ztschr. für Luftschiffahrt IX, Heft 4 u. 5. Referat im Novemberheft 1890 der Meteorolog. Ztschr., S. [82].

Hebriden befand. Die Temperaturabnahme mit wachsender Höhe war bei dem warmen klaren Wetter, das damals herrschte, besonders anfangs eine sehr rasche, wurde aber in größerer Höhe langsamer. Sie betrug für je 100 m zwischen dem Erdboden und

der Höhe von	im Mittel	Extreme	Zahl der Beobacht.
1240 m	1·04°	1·11° u. 0·98°	3
1540 =	0·98	1·06 = 0·86	6
1780 =	0·97	1·05 = 0·90	15
2130 =	0·92	1·00 = 0·82	13
2370 =	0·88	0·93 = 0·81	13

So hohe Beträge sind bei keiner der Glaisher'schen Fahrten beobachtet worden. Für die tiefsten Luftschichten würde man ohne Zweifel eine noch raschere Abnahme gefunden haben, wenn man hier beobachtet hätte.

Aus allen Messungen hat dann Kremser mit Hilfe einer Formel berechnet, daß die Temperatur für je 100 m Erhebung

in der Höhe von	abnimmt um
100 m	1·22°
500 =	1·09
1000 =	0·93
1500 =	0·77
2000 =	0·61
2500 =	0·45

Merklich geringer als in der freien Atmosphäre ist die Temperaturabnahme im Gebirge. Dieselbe betrug am 23. Juni 1888 um 2^h Nachmittags im Riesengebirge zwischen 394 und 1603 m für je 100 m 0·78° und am Glatzer Schneeberge zwischen 510 und 1220 m 0·76°, während aus den Ballonbeobachtungen sich die Werthe von 0·94° und 0·97° ergaben.

Die verticale Temperaturabnahme in Gebirgsgegenden und ihre Abhängigkeit von der Bewölkung bildet den Gegenstand einer Arbeit von R. J. Süring.[1]) Derselbe hat dabei Beobachtungen in drei Stationsgruppen zu Hilfe genommen:

---

1) Inaugural. Diss. der Univ. Berlin. Leipzig-Reudnitz 1890. Referat im Augustheft der Meteorolog. Ztschr. S. [65].

1. Eichberg 348 m, Wang 873 m und Schneekoppe 1599 m (1883—86);

2. Neuenburg 488 m und Chaumont 1090 m (1875—78);

3. eine Station am Fuße des Puy de Dôme 388 m und eine auf dessen Gipfel (1878—81).

Für die erste Gruppe haben sich folgende Werthe für die Temperaturabnahme (in Jahreszeiten-Mitteln) für je 100 m Erhebung in Hunderteln eines Grades ergeben; ein Minuszeichen bedeutet eine Temperaturzunahme mit der Höhe. Als heiter (h) sind alle Tage betrachtet, deren Bewölkung 0·2 der Himmelshalbkugel nicht übersteigt, als trübe (tr) diejenigen, deren Bewölkung 0·8 oder mehr beträgt. Unter „Maximum" und „Minimum" ist das Mittel der absoluten Extreme der einzelnen Monate der betreffenden Jahreszeit zu verstehen.

Verticale Temperaturabnahme

Eichberg-Schneekoppe (Höhenunterschied 1252 m)

		Wint.	Frühl.	Som.	Herbst	Jahr
7^h vorm.	h	00	43	39	14	24
	tr	56	57	65	54	58
2 nachm.	h	44	84	79	64	73
	tr	64	72	75	69	70
9 nachm.	h	04	39	36	23	26
	tr	56	59	57	59	58
Mittel	h	16	52	43	28	36
	tr	58	62	64	60	61
Min.	h	—04	16	03	—03	03
	tr	51	57	49	56	53
Max.	h	36	82	74	59	63
	tr	56	68	73	64	65

Eichberg-Wang (Höhenunterschied 525 m)

		Wint.	Frühl.	Som.	Herbst	Jahr
7^h vorm.	h	—67	09	—31	—45	—34
	tr	50	65	58	44	54
2 nachm.	h	05	76	80	66	57
	tr	64	80	76	71	73
9 nachm.	h	—22	33	43	—04	12
	tr	54	66	68	69	64

Eichberg-Wang (Höhenunterschied 525 m)

		Wint.	Frühl.	Som.	Herbst	Jahr
Mittel	h	— 26	44	35	03	14
	tr	55	70	66	62	63
Min.	h	— 64	— 23	— 28	— 37	— 43
	tr	41	49	44	47	45
Max.	h	— 37	61	66	38	32
	tr	44	65	66	63	60

Süring faßt seine Ergebnisse über die Temperaturabnahme in Gebirgsgegenden in folgende Sätze zusammen:

1. Bei klarem Wetter ist am Morgen stets Neigung zu einer Temperaturumkehr vorhanden. Dieselbe erstreckt sich im Sommer bis zu etwa 500 m Höhe, im Winter bedeutend höher. Am Abend findet sich dieselbe Erscheinung in schwächerem Maaße wieder.

2. Ist der Himmel bedeckt, so ist weder eine tägliche noch eine jährliche Periode des verticalen Gradienten stark ausgeprägt.

3. Eine Abweichung von dem Gesetz einer der Höhe direct proportionalen Temperaturabnahme kommt hauptsächlich vor in den Morgenstunden der heiteren Tage — die verticale Wärmeänderung erfolgt dann in den unteren Luftschichten langsamer als in den oberen — und an trüben Tagen der warmen Jahreszeit, wo in den untersten Schichten der Luft die verticale Temperaturverminderung beschleunigt erscheint.

Die vorstehend erwähnte Temperaturumkehr in der kalten Jahreszeit ist auch in der freien Atmosphäre vorhanden. Beispielsweise ergab eine am 19. December 1888 um Mittag bei Berlin unternommene Ballonfahrt bei 1000 m Erhebung eine Zunahme der Temperatur von + 2° auf + 10° C.

Daß die Temperatur der Luft während der Nacht mit der Erhebung über den Boden zunimmt, ist zuerst von Six in Canterbury und Pictet in Genf bemerkt worden.[1]) Diese Temperaturzunahme macht sich besonders im Winter, wenn der Boden mit Schnee bedeckt ist, stark geltend, wie

1) Schmid, Lehrb. der Meteorologie. Leipzig 1860. S. 216.

Julius Juhlin in Upsala nachgewiesen hat.[1]) Derselbe ließ auf einem ebenen Terrain, 19 m vom Observatorium entfernt, einen 7·5 m hohen Mastbaum errichten, an welchem in verschiedenen Höhen, schraubenförmig vertheilt, an den Enden von 1·4 m langen Stangen die Thermometer befestigt wurden, die zwischen + 15° und — 22° geprüft waren. Da die Vergleichung der in gleichen Höhen angebrachten nackten und durch Schirme geschützten Thermometer nur kleine constante Unterschiede ergab, so konnte man sich auf die Discussion der Angaben der nackten Thermometer beschränken. In einer Nacht wurden außerdem Temperaturmessungen an drei an dem Thurme der Kathedrale in verschiedenen Höhen aufgehängten Thermometern vorgenommen, um zu sehen, ob die Temperaturzunahme sich auf größere Höhen erstreckt.

Aus den Beobachtungen ergiebt sich, daß im Winter bei klarem Wetter die Temperatur bereits zwei oder drei Stunden vor Sonnenuntergang anfängt, in der Nähe des Bodens niedriger zu werden als weiter in der Höhe. Gegen Sonnenuntergang sinkt die Temperatur des Bodens schneller als oben, dann erfolgt die Temperaturabnahme langsamer und in allen Höhen gleichmäßig während der ganzen Nacht bis zum Sonnenaufgang; ein bis zwei Stunden nach Sonnenaufgang aber bleibt die Temperatur am Boden niedriger als oben. Der Vergleich mit älteren Beobachtungen von Hamberg, die sich auf die Sommermonate beziehen, zeigt, daß die Temperaturzunahme mit der Höhe während klarer Nächte im Winter größer ist als im Sommer.

Die Größe der Zunahme mit der Höhe ist abhängig vom absoluten Betrage der Temperatur: je niedriger die letztere ist, desto größer ist die Zunahme mit der Höhe.

Der Wind übt einen Einfluß; je schwächer er war, desto größere Temperatur-Unterschiede ergaben sich zwischen verschiedenen Höhen.

Bei bedecktem Himmel und in nebeligen Nächten waren die Temperaturen in verschiedenen Höhen fast gleich, aber immer

1) „Sur la température nocturne de l'air à différentes hauteurs". Soc. Royale des Sciences d'Upsal le 27. Avril 1889, Upsal 1890. Referat im Septemberheft 1890 der Meteorolog. Ztschr. S. [73].

war die Temperatur am Boden noch etwas niedriger als in der Höhe.

Die Beobachtungen vom 18. März 1887 abends 7h bis 19. März morgens 5h ergaben folgende mittlere Nachttemperaturen:

Höhe	Temp.	Höhe	Temp.
0·03 m	— 13·0°	5·4 m	— 12·1°
0·5	— 12·9	7·4	— 11·7
1·5	— 12·6	46·0	— 8·4
3·5	— 12·4	49·0	— 7·9

Die starke Abkühlung der Schneefläche durch Ausstrahlung und die geringe Wärmeleitungsfähigkeit des Schnees und der Luft bewirken, daß die Schneefläche bedeutend kälter ist, als die Luft in geringer Höhe. Im Mittel aus 54 Beobachtungen ergaben sich folgende Werthe für die Temperatur der Schneefläche und der Luft in verschiedenen Höhen:

Höhe	0 m	0·03 m	0·5 m	7·4 m
Temp.	— 17·7°	— 15·7°	— 14·1°	— 12·2°

Der Unterschied zwischen der Temperatur der Schneefläche und derjenigen in 0·03 m Höhe war also im Mittel 2°; derselbe war im Allgemeinen am größten bei Sonnenaufgang und erreichte einmal, 23. Februar 1887, den Betrag von 7·8°.

Auf eigenthümliche Weise sucht E. Korselt das Gesetz der Temperaturabnahme beim Aufsteigen in verticaler Richtung festzustellen. Er wendet nämlich verschiedene Formeln für die barometrische Höhenmessung auf trigonometrisch gemessene Höhen an und aus dem Ergebniß dieser Vergleichung macht er dann einen Rückschluß auf die Temperaturabnahme.[1])

Luftdruck. — Da die Vertheilung des Luftdruckes auf der Erdoberfläche von großer Wichtigkeit für die allgemeine Circulation der Atmosphäre ist, so muß eine Vervollständigung unserer immer noch mangelhaften Kenntniß der ersteren sehr erwünscht sein. Eine solche hat Teisserenc de Bort zu geben versucht, welcher aus seinen Isobarenkarten folgende Werthe für den mittleren Luftdruck in verschiedenen Breiten abgeleitet hat:[2])

1) Korselt, „Untersuchungen über das Gesetz der Temperaturabnahme in der Verticalen auf Grund verschiedener Formeln zur barometrischen Höhenmessung". Repert. d. Physik XXVI, S. 261.
2) Comptes rendus T. CIX, p. 878.

	Jan. mm	März mm	Juli mm	Oct. mm
60° nördl. . . .	759·9	760·3	758·3	758·3
55 . . .	761·8	759·2	758·6	758·9
50 . . .	762·4	760·9	759·2	760·8
45 . . .	763·4	761·9	760·0	762·5
40 . . .	764·5	762·9	760·4	763·7
35 . . .	765·6	763·3	760·1	763·9
30 . . .	765·3	762·7	759·6	762·6
25 . . .	763·8	761·9	758·6	760·9
20 . . .	761·5	760·6	757·9	759·7
15 . . .	759·5	759·3	757·2	758·6
10 . . .	758·4	758·6	757·3	757·7
5 . . .	757·9	758·0	757·9	758·0
0 . . .	757·7	757·2	758·6	758·4
5 südl. . . .	757·6	757·6	759·6	759·0
10 . . .	758·3	757·8	760·8	761·1
15 . . .	758·4	758·2	762·2	761·4
20 . . .	759·0	759·6	763·3	762·0
25 . . .	759·7	760·6	764·8	763·6
30 . . .	760·0	762·0	764·8	764·0
35 . . .	761·2	762·6	763·6	763·1
40 . . .	761·9	760·7	761·1	760·8
45 . . .	757·1	758·5	757·9	758·0
50 . . .	751·0	755·3	753·1	753·9

Zum Vergleich hat derselbe aus Hann's Isobarenkarte in Berghaus' Physikalischem Atlas folgende Tabelle für die höheren nördlichen Breiten hinzugefügt:

Breite	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°
Jan.	761·5	760·9	762·0	760·0	758·3	757·7	758·5
Juli	758·4	757·5	757·5	757·5	758·0	758·8	759·3

Der höchste Luftdruck, den man kennt, soll nach einer Notiz von Mascart[1]) in Barnaul beobachtet worden sein. Nach einer Angabe des Generals de Tillo hat nämlich dort im December 1877 ein Luftdruck geherrscht, der auf das Niveau des Meeres und 45° Breite reducirt, 802·8 mm beträgt. Indessen hat Hann darauf aufmerksam gemacht,[2]) daß dies Bei-

1) Comptes rendus T. CXI, p. 896.
2) Naturwissensch. Rundschau VI, Nr. 12, S. 155.

spiel nicht vereinzelt dasteht. Der höchste direct beobachtete Luftdruck war nach Hann der zu Tomsk am 16. December 1877, wo bei einer Temperatur von — 40·3° C und schwachem SO 793·4 mm Barometerstand beobachtet wurden, was auf das Meeresniveau reducirt 802·0 mm giebt. Da Tomsk nur 73·5 m überm Meer liegt, Barnaul aber 140 m, so ist das Maximum am ersteren Orte reeller als das am gleichen Tage in Barnaul mit 803·4 mm; für Semipalatinsk in 182 m Meereshöhe erhält man sogar 806 mm. Barnaul hatte auch am 13. Januar 1872 wieder ein Barometer-Maximum von etwas über 803 mm im Meeresniveau.

Die tiefsten barometrischen Minima sind nach Hann folgende: Rejkiavig, 4. Februar 1824, 692·0 mm (Maximum daselbst 23. December 1836: 786·5 mm, also Schwankung 94·5 mm); Cunard-Dampfer „Tarifa", 5. Februar 1870, 51° N. 24° W., 694·2 mm; Ostküste von Schottland, 26. Jan. 1884, 694·2 mm; Belfast, 9. December 1886, 695·4 mm; Cyklone am 22. September 1885 zu False Point bei Kuttak (Orissa) 689·2 mm, mit Schwere-Correction 687·8 mm, der tiefste bisher bekannte Luftdruck im Niveau des Meeres.

Hiernach kann man den Unterschied zwischen dem höchsten und dem tiefsten Barometerstand zu ungefähr 120 mm annehmen. In Paris betrug nach Renou die Barometerschwankung im Jahre 1821 fast 68 mm (Maximum im Februar 787·2 mm, Minimum im December 719·4 mm im Meeresniveau.

Außer den unregelmäßigen Schwankungen zeigt das Barometer bekanntlich auch regelmäßige, im Laufe eines Tages und im Laufe eines Jahres sich periodisch wiederholende Schwankungen. Während der ersten Nachtstunden sinkt im Allgemeinen das Barometer und früh gegen 4^h (allgemein zwischen 2^h und 5^h) erreicht es einen tiefsten Stand, worauf es wieder bis gegen $9\frac{1}{2}^h$ (9^h bis 11^h) steigt, dann fällt es wieder und erreicht nachmittags gegen 4^h (selten vor 3^h oder nach 5^h) einen tiefsten Stand; das darauf folgende Steigen dauert bis gegen 10^h abends (9^h bis 12^h). Der absolut höchste Stand im Laufe eines Tages ist der vormittags, der absolut tiefste der nachmittags eintretende; die beiden andern Extreme weichen weniger vom Mittel ab. Die Ursachen der täglichen Luftdruckschwankungen hat Alexander Buchan erörtert bei Bearbeitung

der meteorologischen Ergebnisse der Challenger-Expedition.[1]) Da diese täglichen Schwankungen in gleicher Weise über dem Meere wie über dem Festlande auftreten, so hat man ihre Ursache nicht in der Erwärmung und Abkühlung der Erdoberfläche zu suchen, denn wenn auch diese im Laufe des Tages durch Sonnenstrahlung sich erhitzt und Nachts durch Ausstrahlung sich abkühlt, so verschwindet diese Wirkung dagegen auf dem Meere so gut wie vollständig. Wir müssen vielmehr den Wechsel des Luftdruckes zurückführen auf die directe Erwärmung der Luft- und Wasserdampf-Molekeln durch die Sonnenstrahlen und ihre Erkaltung durch Ausstrahlung. Man kann Buchan's Theorie in die folgenden Sätze zusammenfassen:

„Unter der Annahme, daß der Wasserdampf im rein gasförmigen Zustande ebenso diatherman ist als trockene atmosphärische Luft, wird das Minimum des Druckes am Morgen einer Verminderung der Spannung zugeschrieben, die durch ein verhältnißmäßig rasches Sinken der Temperatur der Luft durch ihre ganze Höhe hindurch infolge der Erd-Ausstrahlung und durch den Uebergang eines Theiles des Wasserdampfes aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand unter Niederschlag an den Staubtheilchen bedingt ist. Das Morgenminimum rührt also nicht von einem Abfließen der Luftmasse im Scheitel her, sondern von einer Abnahme der Spannung durch Temperaturerniedrigung und der Zustandsänderung eines Theiles des Wasserdampfes".

„Sowie mit dem Aufsteigen der Sonne die Erwärmung vorschreitet, tritt Verdampfung von den feuchten Oberflächen der Staubtheilchen ein und die Spannung wird vermehrt durch den einfachen Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand; und da die Staubtheilchen in den Strahlen der Sonne eine höhere Temperatur annehmen als die sie umgebenden Luftschichten, so wird wieder die Temperatur der Luft erhöht und damit ihre Spannung. Unter diesen Umständen steigt das Barometer stetig mit wachsender Spannung bis zum Vor-

1) Report of the Scientific Results of the Voyage of H. M. S. Challenger during the Years 1873—76. Physics and Chemistry. Vol. II, Part V. Report on Atmospheric Circulation. Referat in Nature XLI, p. 443.

mittags-Maximum, und es muß betont werden, daß das Steigen des Barometers nicht durch einen Zufluß der Luftmasse im Scheitel, sondern nur durch die Zunahme der Temperatur der Luft und die Zustandsänderung eines Theiles ihres Wasserdampfes veranlaßt wird".

„Allmählich stellt sich ein aufsteigender Strom warmer Luft ein, der Druck beginnt zu sinken, da die Luftmasse im Scheitel vermindert wird durch den aufsteigenden Strom, der als ein oberer Strom nach O abfließt, mit anderen Worten nach dem Abschnitt der Atmosphäre weiter im Osten, dessen Temperatur nun beträchtlich tiefer gesunken ist als die der Gegend, von welcher der aufsteigende Strom sich erhebt; dies geht so fort, bis der Druck das Nachmittags-Minimum erreicht hat".

„Der Rückfluß nach O des Luftstromes, der emporgestiegen ist von Längen, wo der Luftdruck zu dieser Zeit seinen niedrigsten Werth hat, vermehrt den Druck über den Längen, in denen die Temperatur nun rasch sinkt und diese tidenartige Bewegung der Luft bringt das Abend-Maximum des Druckes zu stande, welches je nach Breite und geographischer Lage zwischen 9^h und Mitternacht eintritt. Mit dem Vorrücken der Morgenstunden wird dieser Zufluß durch den oberen Strom immer geringer und hört endlich ganz auf und die Wirkung der Erdausstrahlung macht sich nun geltend, welche auf die schon beschriebene Art das Morgen-Minimum herbeiführt. Während des Abend-Maximums treten auch die täglichen Maxima des Wetterleuchtens und der Polarlichter auf, da während dieser Phase des Druckes die atmosphärischen Bedingungen die Bildung reichlicher Mengen von Eisnadeln in den oberen Regionen der Atmosphäre veranlassen, welche als ein Schirm dienen, auf dem die etwa vor sich gehenden magneto-elektrischen Entladungen besser sichtbar werden".

„Es ist von Interesse, in diesem Zusammenhange zu bemerken, daß der Betrag der täglichen Barometerschwankung merklich auf das Minimum sinkt in den Anticyklonen-Gebieten der großen Oceane, wo wegen der dort vorherrschenden absteigenden Luftströme die Ablagerung von Wasserdampf auf den Staubtheilchen weniger bedeutend ist."

Ueber Luftdruck-Maxima hat J. Hann am 17. April 1890 der Wiener Akademie eine Arbeit vorgelegt, die zu inter-

essanten Erörterungen Anlaß gegeben hat.[1]) Als Unterlage dienten ihm die Beobachtungen, welche man während des Barometermaximums vom 12. bis 24. November 1889 in Mitteleuropa, insbesondere in dem Gebiet der Alpen erhalten hat. Da das Centrum dieses Maximums fast während der ganzen Zeit über dem Alpengebiete lagerte, so konnten die Beobachtungen der zahlreichen, bis 3100 m Meereshöhe hinaufreichenden meteorologischen Stationen zu einer eingehenderen Untersuchung der Zustände in den höheren Luftschichten während eines barometrischen Maximums verwendet werden, und Hann hat insbesondere mit Hilfe von neun Höhenstationen in den Alpen und unter Beiziehung der Stationen auf dem Pic du Midi, Puy de Dôme und auf der Schneekoppe die Vertheilung des Luftdruckes und der Temperatur im Niveau von 2500 m angenähert darzustellen versucht. Eine andere Tabelle giebt die wichtigeren meteorologischen Verhältnisse für die Zeit des höchsten Barometerstandes (19. bis 23. November) in den Niederungen und auf den Höhen an.

Die Hauptergebnisse, zu denen Hann gelangt, sind folgende:

1. Das Barometer-Maximum vom November 1889 erstreckte sich zu sehr großen Höhen der Atmosphäre. Die Luftdruckbeobachtungen zeigen, daß dasselbe in einer Seehöhe von mehr als 3 km noch ebenso intensiv auftrat als an der Erdoberfläche. In einer Seehöhe von 2500 m stimmte die Lage des Centrums des Luftdruck-Maximums noch mit jener an der Erdoberfläche überein.

2. Der Luftkörper des Barometer-Maximums hatte eine hohe Temperatur. Noch in mehr als 3 km Seehöhe war die relative Erwärmung ebenso groß wie in 1000 m (8° über dem Mittel); die gewöhnliche Temperaturdepression der winterlichen Anticyklonen war auf die unteren, der Erdoberfläche nächsten Luftschichten von einigen Hundert Metern Höhe beschränkt. Der mittlere Wärmeüberschuß (über die normale Temperatur) der Luftsäule bis zu 3100 m Seehöhe kann für die Zeit vom 19. bis 23. November auf mindestens 6° veran-

1) „Das Luftdruck-Maximum vom November 1889 in Mitteleuropa, nebst Bemerkungen über die Barometer-Maxima im Allgemeinen.“ Auszug im Juniheft 1890 der Meteorolog. Ztschr., S. 226.

schlagt werden. Selbst nach den niedrigsten Abschätzungen muß der Wärmeüberschuß bis zu 5000 m hinaufgereicht haben.

3. In der höheren warmen Luftschicht, etwa von 1000 m Seehöhe an, herrschte eine große Trockenheit. Die mittlere relative Feuchtigkeit vom 19. bis 23. November auf dem Sonnblick (3100 m) war nur 43%, auf dem Säntis (2500 m) 34%, nach sorgfältig reducirten Psychrometer-Beobachtungen. Die Koppe'schen Haarhygrometer gaben eine noch größere Trockenheit.

In diesen Ergebnissen erblickt Hann einen zwingenden Beweis dafür, daß die Luft in den Barometer-Maximis in herabsinkender Bewegung begriffen ist, und daß sich die Druckverhältnisse in denselben nicht aus den Temperaturverhältnissen erklären, sondern eine Folge der Bewegungsform der Luftmassen in einer Anticyklone sein müssen. Die Wärmeverhältnisse der Luft sind eine Folgeerscheinung dieser Bewegungsform, ebenso wie die Trockenheit der Luft, die Klarheit des Himmels, die ungemein gesteigerte Wärmeausstrahlung (im Winterhalbjahre), durch welche die Kälte der untersten ruhenden Luftschichten sich erklärt.

Zum Vergleich hat Hann auch die Temperatur-Vertheilung in einem Barometer-Minimum untersucht, nämlich dem vom 1. October 1889, das ziemlich central über den Ostalpen lag. Es ergab sich dabei,

daß die mittlere Temperatur-Abweichung der Luftsäule (vom dreißigjährigen Mittel) in dem Barometer-Minimum bis zu 3100 m Seehöhe —4·3° betrug und daß die Vertheilung der negativen Abweichungen ziemlich gleichmäßig durch die ganze Höhe war (Sonnblick —3·8°).

Folgendes sind die Zahlwerthe, die sich für die Temperaturvertheilung in verschiedenen Höhen während des Barometer-Maximums vom 19. bis 23. November (A) und während des Minimums vom 1. October (B) ergeben haben:

Höhe	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0	3·5 km
Temp. A	— 2·7	6·3	4·4	2·5	0·6	— 1·3	— 3·2°
„ B	7·9	5·1	2·3	— 0·6	— 3·4	— 6·2	— 9·1

Die Temperatur A ist nach den Beobachtungen um 7^h^ morgens, die Temperatur B im Tagesmittel angegeben; der Vergleich ist daher so ungünstig als möglich und doch war die

Luft im Barometer-Maximum Ende November wärmer als im Barometer-Minimum am 1. October.

Als genäherte Mittel-Temperatur einer Luftsäule von mehr als 3 km Höhe findet Hann für das Maximum vom 19.—23. November + 1·6 °, für das Minimum vom 1. Oct. —0·6°; die erstere Zahl stellt aber nur einen unteren Grenzwerth dar, aus den Beobachtungen auf dem Sonnblick und in Ischl erhält man für das Höhenintervall von 470—3100 m 2·8° C. Selbst während der heftigen andauernden Südwinde am 9. und 10. October 1889, die in den Thälern auf der Nordseite der Ostalpen als heißer Föhn auftraten, war die Temperatur auf dem Sonnblick-Gipfel niedriger als während des in Rede stehenden Barometer-Maximums. Auf den höchsten Alpengipfeln bringen überhaupt nur die Barometer-Maxima die größten Erwärmungen, das Thermometer steigt stets mit dem Luftdruck.

Den in neuerer Zeit gegründeten hohen meteorologischen Gipfelstationen ist es zu danken, daß wir uns von dem durch Beobachtungen an der Erdoberfläche und in Hochthälern hervorgerufenen Vorurtheil befreien konnten, als sei die Temperatur in den Cyklonen und Anticyklonen eine Hauptbedingung für diese Bewegungsformen der Atmosphäre. Nach Hann's Untersuchungen steht soviel fest, daß man bei Aufsuchung der Ursache derselben mit der Thatsache zu rechnen hat, daß bis zu Höhen von mindestens 4—5 km hinauf die mittlere Temperatur der Luftsäule im Centrum einer Anticyklone höher sein kann und wahrscheinlich stets höher ist, als jene im Centrum einer Cyklone.

Diese Ergebnisse sprechen für die Ansicht derjenigen Meteorologen, welche wie Hann die wandernden Cyklonen und Anticyklonen nur für Theilerscheinungen der allgemeinen Circulation der Atmosphäre halten, deren Bewegungsenergie auf den Temperaturunterschied zwischen Aequator und Pol zurückzuführen ist. Die Temperatur in den Cyklonen und Anticyklonen ist durch die Bewegungsform der Luft bestimmt, nicht umgekehrt. Bei den stationären Cyklonen und Anticyklonen über den Oceanen und Continenten, namentlich der höheren Breiten, hat aber dieser Satz nur theilweise Giltigkeit. Der constante Temperatur-Unterschied bedingt hier eine atmosphä-

rische Circulation zweiter Ordnung in den untern und mittleren Schichten der Atmosphäre. Deshalb unterscheidet Teisserenc de Bort zwischen dynamischen und thermischen Cyklonen und Anticyklonen. Wo die niedersinkende Bewegung herrscht, steigt die Temperatur, während sie sinkt, wo die aufsteigende Bewegung ist. Die im letzteren Falle eintretende Condensation des Wasserdampfes vermindert die Temperatur-Abnahme, ohne sie aber gänzlich aufzuheben oder gar in das Gegentheil zu verwandeln. Da nun die Temperaturzunahme herabsinkender Luftmassen eine raschere ist, als die Temperaturabnahme der aufsteigenden, so muß in einem geschlossenen verticalen Kreislaufe der absteigende Arm eine höhere Temperatur haben als der aufsteigende.

Wolken. — Der britische Meteorolog Luke Howard (1772 — 1864) hat im Jahre 1820 eine Terminologie für die verschiedenen Wolkenformen veröffentlicht, welche trotz der ihr anhaftenden Mängel bis vor Kurzem allgemein üblich gewesen ist. Howard unterscheidet die Hauptformen des Cirrus (Federwolke), Cumulus (Haufenwolke), Stratus (Schichtwolke) mit den Zwischenformen Cirro-Cumulus (fedrige Haufenwolke, Schäfchen), Cirro-Stratus (fedrige Schichtwolke), Cumulo-Stratus und Strato-Cumulus (streifige Haufenwolke) und den Nimbus (Regenwolke). Seitdem man aber begonnen hat, den Wolken eine größere Aufmerksamkeit zuzuwenden, ihre Entstehung, Höhe, Fortbewegung zu untersuchen, ist man auf die Mängel der Howard'schen Classification aufmerksamer geworden, und es sind mehrfach Versuche gemacht worden, dieselbe zu verbessern. Am meisten Aussicht auf allgemeine Einführung dürfte die vor einigen Jahren von Ralph Abercromby[1]) und H. H. Hildebrandsson vorgeschlagene Eintheilung und Terminologie haben, welche sich der Howard'schen anschließt und soweit als möglich die Einführung ganz neuer Bezeichnungen vermeidet. Das Hauptbestreben bei Aufstellung der neuen Classification ging darauf hinaus, dafür zu sorgen, daß überall mit demselben Ausdrucke auch dieselbe Sache bezeichnet wird, während dies früher nicht der Fall war, wie

1) Abercromby, Instruction for observing clouds. London 1888.

schon aus der Vergleichung der von den verschiedenen meteorologischen Centralstellen veröffentlichten Instructionen hervorgeht. Deshalb hat auch schon 1873 der in Wien abgehaltene meteorologische Congreß die verschiedenen Institute eingeladen, genaue Bilder der bei ihnen als typisch geltenden Wolkenformen zu veröffentlichen, sei es durch Zeichnungen, durch farbige Bilder oder durch Photographien. Dieser Aufforderung verdankt die Schrift von Hildebrandsson „Sur la Classification des nuages employée à l'observatoire météorologique d'Upsale“ (1879) ihre Entstehung, welche photographische Abbildungen der verschiedenen Wolkenformen enthält, die unter Hildebrandsson's Leitung ausgeführt worden sind. Da es durch die Arbeiten von Clement Ley und Abercromby als festgestellt gelten kann, daß die typischen Wolkenformen überall dieselben sind, wenn auch die Häufigkeit einzelner Formen in der heißen Zone eine ganz andere ist als in der kalten, so ist eine internationale Klassifikation und Terminologie der Wolken möglich; ihre Zweckmäßigkeit kann ohnehin nicht bezweifelt werden. Deshalb haben sich Abercromby und Hildebrandsson bezüglich der einzelnen zu unterscheidenden Formen sowie ihrer Bezeichnung geeinigt, und der Letztere hat auf dem meteorologischen Congreß in Paris im September 1889 diese neue Terminologie zur allgemeinen Annahme empfohlen. Dem haben auch bereits eine Anzahl meteorologischer Institute, darunter die deutsche Seewarte, Folge geleistet. Sollten aber in Zukunft die von Abercromby und Hildebrandsson vorgeschlagenen Benennungen überall in demselben Sinne angewandt werden, so war es nöthig, durch gute getreue Abbildungen in weiteren Kreisen eine genauere und sicherere Kenntniß der verschiedenen Wolkentypen zu verbreiten, als dies durch bloße Beschreibung möglich ist. Zu dem Zwecke haben Hildebrandsson, W. Köppen und G. Neumayer einen „Wolken-Atlas“ veröffentlicht,[1]) welcher auf 10 Tafeln die verschiedenen Wolkenformen in Farbendruck darstellt und außerdem noch 2 Tafeln mit Lichtdruckbildern nach Momentaufnahmen enthält. Die Photographie, welche sonst im Allgemeinen die

1) Hamburg, Seitz Nachfolger 1890. Von den wesentlichsten Darstellungen dieses Atlas giebt Bd. XVIII (Jahres-Supplement 1890/91) von Meyers Konversations-Lexikon verkleinerte Copien.

getreuesten Bilder liefert, eignete sich früher zur Darstellung von Wolkenformen deshalb weniger, weil das blaue Himmelslicht stark photographisch wirksam ist; es trat deshalb auf der Photographie der Contrast zwischen Wolke und Himmel für ein ungeübtes Auge nicht in der gewünschten Deutlichkeit hervor. Indessen besteht gegenwärtig dieser Uebelstand nicht mehr in dem früheren Grade, und da die Farbendruckbilder des erwähnten Wolken-Atlas zu kostspielig sind, als daß sie allgemeine Verbreitung finden könnten, so hat Dr. Singer (Kgl. Bayer. Meteorolog. Central-Station) die Herausgabe eines Atlas der typischen Wolkenformen nach guten und sorgfältig ausgewählten Photographien und in bester Reproduction (Kupferlichtdruck) zu einem mäßigen Preise unternommen.

Die Wolkenformen, welche in dem Hildebrandsson-Köppen-Neumayer'schen Atlas unterschieden werden, sind:

1. Cirrus. Federwolken, zarte, gewöhnlich weiße Federn auf blauem Grunde, durchschnittlich ungefähr 9 km hoch, oft in Büscheln (Windbäume u. s. w.) oder Banden geordnet, welche nach einem Punkte des Horizontes oder nach zwei entgegengesetzten convergiren.[1])

2. Cirro-Stratus, feiner weißlicher Schleier, etwa 9 km hoch;

3. Cirro-Cumulus, kleine weiße, 6—7 km hohe und

4. Alto-Cumulus, größere weißgraue Bällchen, etwa 4 km hoch, in Herden gruppirt, beide unter den Namen Schäfchen oder Lämmergewölk bekannt.

5. Alto-Stratus, dichtere Schleier von grauer oder bläulicher Farbe, im Aussehen nicht wesentlich verschieden vom Cirro-Stratus, aber nur etwa halb so hoch (5 km).

6. Strato-Cumulus, große Klumpen oder Schichten, bei trockenem Wetter, namentlich im Winter, den Himmel mit Ballen oder Wülsten bedeckend, die ihm ein gewelltes Aussehen geben, während durch die Lücken blauer Himmel blickt.

7. Nimbus, die Wolke der anhaltenden Regen- und Schneefälle, durch zerrissene Ränder, besonders aber dadurch von der vorigen Form unterschieden, daß über ihr stets Alto-

---

1) Ueber die von Rev. Clement Ley vorgeschlagene Eintheilung der Cirrus-Wolken in 7 Untergruppen vgl. das Referat von Köppen im Märzheft der Meteorolog. Ztschr. 1890, S. 115.

Stratus liegt, so daß durch die Lücken kein grauer Himmel sichtbar wird. Diese beiden Wolkenformen gehören den unteren Schichten der Atmosphäre an, ihre Höhe ist nur 1—2 km.

8. Cumulus, Haufenwolke, dichte, im beständigen Emporwachsen begriffene Wolke mit kuppelförmigen Gipfeln und horizontaler Basis.

9. Cumulo-Nimbus, Gewitterwolke, Schauerwolke, bergähnlich sich aufthürmende Wolkenmassen, oben gewöhnlich mit Schleier oder Schirm von fasriger Textur („falsche Cirren"), unten mit nimbusähnlichem „Wolkenkragen", Schauer von Platzregen oder Hagel (Graupeln) entsendend.

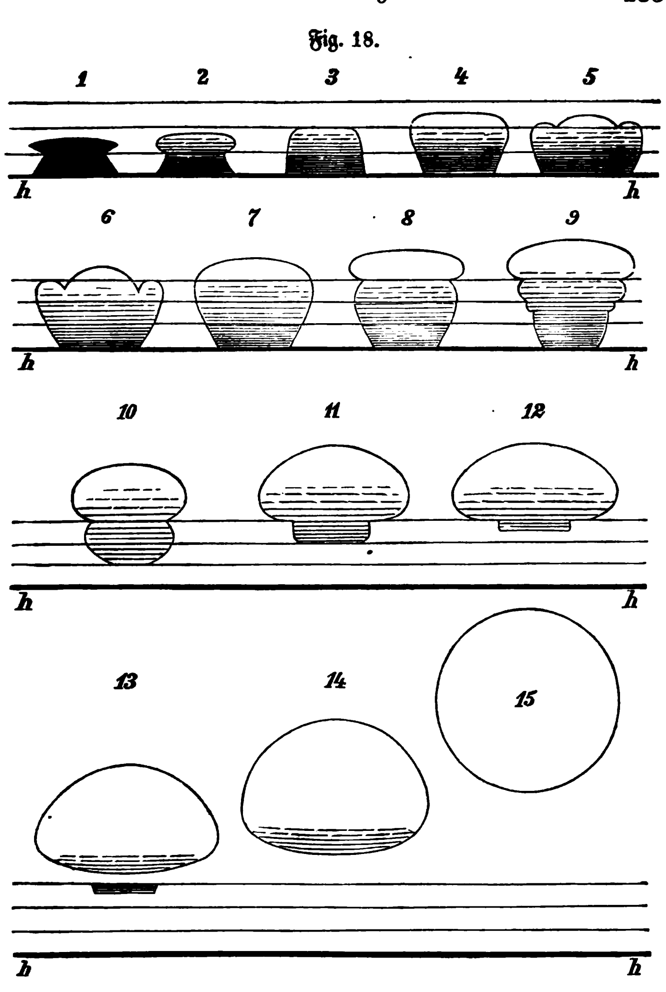
10. Stratus, gehobener Nebel, bei trockenem Wetter einige hundert Meter über dem Boden schwebend; die zerrissenen Wolkenfetzen, welche bei Regenwetter bis unter 1000 m herabreichen werden Fracto-Nimbus genannt, und ebenso bezeichnet man Fetzen von Haufenwolken mit dem Namen Fracto-Cumulus.

Interessante Refractionserscheinungen an der aufgehenden Sonne hat Oberleutnant F. Křifka am 21. Mai 1890 auf dem trigonometrischen Fixpunkte I. Ordnung „Brno" in Böhmen (49° 49′ 10″ n. Br., 31° 20′ 12″ östl. L., 715 m Seehöhe) morgens 4h 10m bei vollkommener Windstille, 698·3 mm Barometerstand (auf 0° reducirt), + 14·5° am trocknen und 12·3° am feuchten Thermometer beobachtet.[1]) Während der 8 Minuten von der ersten Wahrnehmung der Sonne bis zur Annahme der Kreisform hat Křifka 15 Phasen gezeichnet, die in Fig. 18 reproducirt sind, wo hh den Horizont bezeichnet. Die Farbe war anfangs Morgenroth und ging allmählich in dem Maaße, wie die Sonne höher stieg, in Rothgold und Goldgelb über, bis schließlich bei Annahme der Kreisform das chamoisfarben blendende Licht sich einstellte. Immer zeigte der untere Theil die dunklere, der obere die hellere Färbung.

Křifka hat übrigens die Wahrnehmung gemacht, „daß jemehr die Sonnenscheibe bei ihrem Aufgange ihre Form verändert, und je tiefer die verschiedenen Einschnitte und Ein-

1) Meteorolog. Ztschr. März 1891, S. 101.

Fig. 18.



schnürungen sind, desto sicherer wir auf die Fortdauer des so-
genannten „schönen Wetters", das bis zu zwei Tagen gewiß
constant bleibt, hoffen können." Er hält daher für Zwecke der

Wetterprognose die Beobachtung des Auf- und Untergangs der Sonne, „die uns durch ihre vielgestaltige Metamorphose den Schlüssel bietet zur Beurtheilung des Gleichgewichtszustandes in den tiefsten Schichten der Atmosphäre“, für sehr wichtig.

III.

Chemie und chemische Technologie.

Die Elemente und einige Verbindungen derselben.

Schwefel.

Gewinnung des Schwefels. — Bereits früher (Jahrbuch Bd. 19. 1883. S. 315) wurde darauf hingewiesen, daß die gewöhnliche Art der Schwefelgewinnung durch Ausschmelzen der sog. Schwefelerze im Calcarone eine sehr ungenügende Methode ist, und daß man in verschiedener Weise das Verfahren zu vervollkommnen sich bemüht hat. In dieser Beziehung sind insbesondre Ausschmelzen mit Außenheizung und mit Wasserdämpfen versucht worden. So wendet z. B. F. Dicker (Am. Pat. 298734) einen doppelwandigen Kessel mit aufgesetztem doppelwandigen Cylinder an und läßt in den Mantelraum Dampf einströmen. Der Innenkessel ist vom inneren Cylinder durch einen gelochten Boden getrennt, auf welchen die Schwefelerze aufgefüllt werden, und zwar durch ein Mannloch des Cylinderdeckels. Der obere Rand des Innencylinders, wie des inneren Kessels ist gelocht, so daß der Dampf frei einströmen kann; der geschmolzene Schwefel fließt aus dem Kessel durch eine Röhre ab.[1] Dubois legt eine rotirende Trommel horizontal über eine Feuerung und läßt durch die hohle Achse der Trommel überhitzten Wasserdampf eintreten (D. R. P. 41718). Die Trommel ist mit den schwefelhaltigen Mineralien angefüllt; der Schwefel entweicht gemeinsam mit dem Wasserdampf nach einer Verdichtungskammer.[2]

1) Chemik. Ztg. 8. 1884 S. 842.
2) Dingl. p. J. 267. 1888 S. 320.

Eine sehr große Anzahl von Verfahren wurden ausgearbeitet, um den Schwefel aus Verbindungen abzuscheiden, so z. B. aus Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Sulfiden, Sulfaten u. s. w. Es geschicht dies teilweise um des Schwefels willen, häufiger aber, um sonst unverwendbare gasförmige Nebenprodukte irgend welchen technischen Processes, Abfälle, Rückstände u. s. w. in nutzenbringender Weise zu verwerthen. Die Reduction des Schwefels aus Schwefeldioxyd bringen E. Hänisch und M. Schröder in Vorschlag (D. R. P. 33100).[1]) Röstgase werden (in der unter „schweflige Säure" beschriebenen Weise) von fremden Beimischungen befreit, so daß möglichst reines Schwefeldioxyd (SO_2) erhalten wird. Dies läßt man durch eine Schicht glühender Kohlen und dann durch mit Steinen ausgesetzte, heiße Kammern gehen. Durch die reducirende Einwirkung der Kohle entstehen Kohlenoxyd, Kohlenoxysulfid, Schwefelkohlenstoff und Schwefel; die Hälfte der schwefligen Säure geht jedoch im Gemisch mit den Schwefeldämpfen und den entstandenen Kohlenstoffverbindungen unverändert in die heiße Kammer, wo durch Wechselwirkung Schwefel und Kohlendioxyd entstehen: $9C + 4SO_2 = CS_2 + COS + 7CO + S$; $CS_2 + COS + 7CO + 5SO_2 = 8S + 9CO_2$. Auch kann man von vornherein das Schwefeldioxyd mit der doppelten Menge Kohlenoxyd mischen und erhält dann die folgende Reaktion: $SO_2 + 2CO = 2CO_2 + S$, die also gleichfalls Kohlensäure und Schwefel liefert. Das Kohlenoxyd kann durch Leuchtgas ersetzt werden, welches ja reich an reducirenden Gasen ist (5—9 Vol.% CO, 44—51%H). Der Schwefeldampf verdichtet sich in besonderen Kammern zu flüssigem Schwefel, der von der tiefsten Kammerstelle aus abgezogen wird.

Die Gewinnung des Schwefels aus Schwefelwasserstoff hat zunächst Interesse für die Leuchtgasfabriken, welche bekanntlich den im Rohgase enthaltenen Schwefelwasserstoff durch feuchtes Eisenhydroxyd zur Absorption bringen müssen. Gewöhnlich wird das erschöpfte Eisenhydroxyd ausgeglüht, wobei man den Schwefel abtreibt, aber nur nicht mehr verwendbares Eisenoxyd als Rückstand erhält. C. F. Claus schlägt deshalb vor,[2]) den Absorptionsapparat, welcher das Eisenhydr-

1) Dingl. p. J. 258. 1885 S. 225.
2) Chem. Ind. 6. 1883 S. 232. — Chem. Ztg. 8. 1884 S. 1672.

oxyd enthält, auf 100—105° erhitzt zu halten, wobei fortgesetzt Schwefel frei und von dem Gasstrome nach Absetzräumen fortgeführt wird. Ist der Schwefelwasserstoff nicht zu verdünnt, so mischt man demselben so viel Luft bei, daß nur der Wasserstoff verbrennt, und hält so den Raum warm; bei verdünntem Schwefelwasserstoff mischt man erhitzte Luft zu. Noch besser ist es, statt des reinen Eisenhydroxyds ein Gemisch desselben mit solchen Stoffen zu verwenden, die Schwefelwasserstoff zersetzen und bei Luftzutritt sich oxydiren (Kalk, Magnesia, Kupferoxyd, Manganoxyd u. s. w.). Die Luft muß in dem Maaße zugeführt werden, daß die nöthige Temperatur erhalten bleibt (D. R. P. 3608, 23763, 28758). Weldon hatte die Idee ausgesprochen, den Schwefel des Schwefelwasserstoffs durch Königswasser abzuscheiden, auch wenn fremde Gase beigemischt sind. Die oxydirende Wirkung des Königswassers sollte dann durch gleichzeitiges Einleiten von Luft erneuert werden. Diese Reaktion, welche durch die Gleichung $H_2S + O = H_2O + S$ ausgedrückt wäre, ist aber nach G. Lunge nicht ausführbar,[1]) weil schon bei 15—21° etwa 69—71% des Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt werden. Die erste österreichische Sodafabrik in Hruschau will Schwefel aus Schwefelwasserstoff durch Einwirkung erhitzter Sulfate der Alkalien oder alkalischen Erden gewinnen (D. R. P. 30746), z. B. nach der Gleichung $CaSO_4 + 4H_2S = CaS + 4H_2O + 4S$.[2]) Der Schwefelwasserstoff muß im Ueberschusse vorhanden sein, damit der frei werdende Sauerstoff genug Wasserstoff zur Vereinigung vorfindet; andernfalls könnte Schwefeldioxyd entstehen. Der unzersetzt durch den Apparat und die Condensationsräume gehende H_2S wird in den Auszug von Rückständen der Leblancsodafabrication geleitet, aus welchem überhaupt der Schwefelwasserstoff gewonnen worden war. Die Reaktionsrückstände (z. B. CaS) werden nach Beendigung der Arbeit oxydirend erhitzt, wobei sie in Sulfate (z. B. $CaSO_4$) zurück verwandelt werden. Hat man zwei gleiche Apparate, so kann der Proceß ununterbrochen geführt werden, indem der eine mit Schwefelwasserstoff, der andre (der zuvor in Thätigkeit war) mit Luft beschickt wird.

1) Dingl. p. J. 255. 1885 S. 38.
2) Chem. Ind. 8. 1885 S. 75.

C. W. Parnell und J. Simpson (E. P. 14364, 4648, 6175) wollen ein Gemisch aus Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd von unten her in einen Bleithurm, der mit Feuerstein gefüllt ist, einleiten und Schwefelsäure von 10—13° B entgegenrieseln lassen.[1] Hierbei soll die Reaction $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$ stattfinden, während in der Schwefelsäure sich Thionsäuren auflösen. Die Säure wird erhitzt, wobei sich Schwefel abscheidet und Schwefeldioxyd entweicht; nebenbei entsteht auch Schwefelsäure, z. B. $H_2S_3O_6 = H_2SO_4 + SO_2 + S$. Ein zweiter Weg zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff ist der, den letzteren zunächst mit zur völligen Verbrennung unzureichenden Luftmengen in heiße Kammern zu leiten, in denen sich zum Theil der folgende Proceß abspielt: $H_2S + O = H_2O + S$. Die entweichenden Gase leitet man dann in eine Schwefeldioxydlösung und erhält abermals Schwefel: $SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S$. Der aus beiden Reaktionen erhaltene Schwefel wird mit Schwefelcalcium eben alkalisch gemacht und hierauf unter Druck mit Dampf erhitzt, wobei sich dann die Thionsäuren zersetzen. Die Lösung der Thionsäuren kann man auch dadurch entschwefeln, daß man sie durch Behälter mit Rührvorrichtungen laufen läßt, während ein Strom von Schwefelwasserstoff entgegenstreicht, z. B. $H_2S_3O_6 + H_2S = 2H_2O + 2SO_2 + 2S$ oder $H_2S_3O_6 + 5H_2S = 6H_2O + 8S$. Auch J. Hargreaves (E. P. 10322) will den Schwefel durch Oxydation des Wasserstoffs im Schwefelwasserstoff frei machen und hat gefunden, daß hierbei innige Mischung von Luft und Schwefelwasserstoff, sowie Vermeidung plötzlicher Abkühlungen das Wesentlichste sind. Es ist auch darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Verbrennungskammern durch Sicherheitsvorrichtungen (Membranen aus Kautschuck) sich im Falle einer Explosion nach außen hin öffnen können. J. B. Thompson endlich will die Schwefelabscheidung aus H_2S durch Einwirkung nitroser Gase bewirken und letztere durch Luftzutritt immer regeneriren (E. P. 17183). Die Schwefelnatrium haltenden Sodarückstände sollen mit Kohlensäure zersetzt werden: $Na_2S + H_2O + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2S$. Der Schwefelwasserstoff wird mit Luft gemischt und gelangt in den Zersetzungsraum; hier

---

1) Chemik. Ztg. 11. 1887 S. 446. — 13. 1889 S. 1161. 1339

führt man die salpetrigen Gase ein: $H_2S + NO_2 = NO + H_2O + S$. Das Stickoxyd wird durch den Luftsauerstoff stets wieder in Untersalpetersäure verwandelt: $NO + O = NO_2$.[1])

Auch die Gewinnung des Schwefels aus Metallsulfiden ist vielfach versucht worden. F. B. Rawes benutzt die Einwirkung von Kohlensäure auf Sodarückstände, Sulfide der alkalischen Erden u. s. w. (D. R. P. 25771). Die Sulfide werden auf den Boden eines heizbaren und mit Rührwerk versehenen Zersetzungsapparats gebracht und hierin mit einer 5—10 procentigen Sodalösung übergossen, worauf man auf 50°C erhitzt und Kohlensäure einleitet; z. B. $CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$. Der Schwefelwasserstoff sammt dem Kohlensäureüberschuß geht durch ein Gefäß mit Sodalösung, welche die Kohlensäure zum Bicarbonat bindet. Der Schwefelwasserstoff wird dann mit Eisenoxyd und Schwefeleisen in der Hitze in Berührung gebracht, wobei Schwefel frei wird und Eisenoxydul entsteht: $Fe_2O_3 + H_2S = H_2O + 2FeO + S$. Das Eisenoxydul kann wieder in Oxyd verwandelt werden; etwa entstehendes Eisensulfid würde durch Eisenoxyd zersetzt werden: $FeO + H_2S = FeS + H_2O$; $FeS + Fe_2O_3 = 3FeO + S$.[2]) Ferner will C. F. Claus aus Schwefelkies, Kupferkies oder Zinkblende den Schwefel gewinnen, indem er das zerkleinerte Material nach einander mit überhitztem Dampf und Luft behandelt. Der erhitzte Dampf liefert Schwefel und Schwefelwasserstoff, während Metalloxyd zurückbleibt, z. B. $2FeS_2 + 3H_2O = Fe_2O_3 + 3H_2S + S$ für Schwefelkies. Der Schwefelwasserstoff wird von der Luft zu Wasser und S verbrannt. Auf richtige Regelung der Dampf- und Luftmengen kommt alles an (E. P. 6909). Falls sich das Verfahren bewährt, so hätte es große Aussicht auf vielfache hüttenmännische Verwendung.[3]) — Schließlich hat man auch versucht, eine Schwefelgewinnung aus Sulfiden und Sulfaten durchzuführen. So läßt J. W. Kynaston (E. P. 2473) auf ein Gemisch von Calcium- und Magnesiumsulfit erst Schwefelwasserstoff, dann Salzsäure einwirken; aller Schwefel soll sich hierbei pulverförmig nach der Gleichung $CaSO_3 + 2H_2S$

1) Chemik. Ztg. 14. 1890 S. 99. 670.
2) Chem. Ind. 7. 1884 S. 158.
3) Chem. Ztg. 12. 1888 S. 1281.

$+ 2HCl = CaCl_2 + 3H_2O + 3S$ abscheiden. J. Weeren und F. Weeren wollen den Schwefel aus Sulfaten gewinnen (D. R. P. 38014),[1]) indem sie letztere mit Kieselsäure und Koks erhitzen. Es entsteht hierbei Silicat und Schwefelsäure, welche sich zu Schwefeldioxyd und Sauerstoff wegen der herrschenden hohen Temperatur zersetzt. Das Schwefeldioxyd wird dann durch glühende Koks reducirt; z. B. $CaSO_4 + SiO_2 = CaSiO_3 + SO_3$; $SO_3 = SO_2 + O$; $SO_2 + 2C = 2CO + S$. Der hierzu nöthige Apparat besteht aus dem Gebläseofen, dem Schachtofen, der Heizkammer und dem zweiten Schachtofen. Im Gebläseofen wird Sulfat und Kieselsäure durch lebhafte Verbrennung der Koks zur Umsetzung in Silicat, Sauerstoff und Schwefeldioxyd gebracht; das geschmolzene Silicat läßt man vom Boden des Ofens ab. Die schweflige Säure gelangt in den mit glühenden Koks gefüllten ersten Schachtofen, darf aber hier nicht völlig reducirt werden, da sich sonst leicht Kohlenoxysulfid bildet. Der Schwefel scheidet sich in Condensatoren ab; die entweichenden Gase gelangen in eine mit Hülfe von Generatorgasen vorgeheizte Kammer, worauf sie in dem zweiten Schachtofen, der mit Koks beschickt ist, mit der zur Reduktion nöthigen Hitze anlangen.

Das Raffiniren des Schwefels besorgt F. Dickert in Verbindung mit seinem (auf S. 241 beschriebenen) Apparate, der in diesem Falle unter Umständen nur zum Schmelzen des schon gewonnenen Schwefels dienen kann. Der flüssige Schwefel geht vom Boden des Innenkessels nach dem Einflußtrichter einer Retorte mit directer Heizung. Die Dämpfe gelangen aus der Retorte nach der Verdichtungskammer, welche einen concaven Doppelboden für Dampfheizung besitzt. Wird letztere in Gang gebracht, so erwärmt sich die Kammer von vornherein hoch genug, um den Schwefel nicht zu Blumen, sondern zur Flüssigkeit verdichtet zu erhalten (Am. P. 301222). Gerade die beschleunigte und fortgesetzte Bildung von Schwefelblumen bezweckt die Einrichtung von F. Barbieri fen Antoine, nach welcher in das Abzugsrohr der Retorte durch einen Ventilator ein Strom kalter Luft eingeblasen wird. Hierdurch wird der Schwefeldampf sofort zu Schwefelblumen verdichtet,

1) Chemik. Ztg. 10. 1886 S. 795. — 11. 1887 S. 259.

welche die Luft in der Richtung nach der Verdichtungskammer fortbläst. Die gleichzeitige Luftverdünnung in der Retorte begünstigt die Verdampfung des Schwefels (D. R. P. 42725).[1])

Modificationen des Schwefels. — Zu den bisher bekannten Schwefelmodificationen, dem rhombischen oder gewöhnlichen, dem monosymmetrischen und dem amorphen Schwefel, sind durch neuere Untersuchungen noch zwei weitere hinzugekommen, die aber ebensowenig beständig sind, wie der monokline und der amorphe Schwefel. Zunächst hat D. Gernez[2]) beim Erstarren von überschmolznem Schwefel eine perlmutterartige Modification des Schwefels erhalten. Chemisch reiner, trockner rhombischer Schwefel wird in einem nur 2 mm weiten U-Rohre überschmolzen, dann sehr langsam zum Erkalten und durch Einwerfen fertiger Kryställchen zum Erstarren gebracht. Bei ungefähr 170° scheiden sich (neben andren Krystallen) lange sehr dünne prismatische Nadeln aus, die man auch erhält, wenn man den überschmolzenen Schwefel an einer einzigen Stelle schwach abkühlt. In Blättchen erhält man dieselbe Modification, wenn man in einer zugeschmolzenen Röhre eine in der Wärme übersättigte Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff herstellt und das eine Ende dann in eine Kältemischung aus Wasser und salpetersaurem Ammon einstellt. Die Krystalle der neuen Modification bezeichnet Gernez als baguettes nacrées oder feuillets nacrés. Er hat ferner die Beobachtung gemacht, daß der rhombische Schwefel ohne Formveränderung bis zu seinem Schmelzpunkt besteht, aber in prismatische Kryställchen übergeht, wenn man ihn bei wenig über 97,6° mit monosymmetrischem Schwefel berührt. Schmilzt man den prismatischen Schwefel und wirft ein Octaëder des gewöhnlichen Schwefels bei 130° ein, so geht er in rhombischen Schwefel über. — Maquenne untersuchte die Formen, in welchen Schwefel aus Lösungen auskrystallisirt.[3]) Läßt man den Schwefel aus überschmolzenem oder gelöstem Zustande bei Temperaturen unter 100° sich ausscheiden, so bildet er rhombische Octaëder, nur aus Schwefel-

1) Chemik. Ztg. 8. 1884 S. 1094. — 13. 1889 S. 231.

2) Compt. rend. 97. 1883 p. 1298. 1366. 1433. 1477. — 98. 1884 p. 144. 810. 915. — 100. 1885. p. 1343. 1382. 1584.

3) Bull. Soc. Chim. N. S. 41. 1884 p. 238. Compt. rend. 100. 1885 p. 1499.

kohlenstofflösung mitunter auch daneben prismatische Krystalle. Aus Benzol entstehen Octaëder, welche sich nadelartig aggregiren. Löst man Wasserstoffsupersulfid (H_2S_2) in Aether, so scheidet sich dagegen Schwefel in äußerst dünnen Blättern ab, die sich rasch trüben und in ein Aggregat von Octaëdern, bei langsamer Umwandlung in rhombische Prismen verwandeln, welche D = 2,041 bis 2,049 besitzen und bei 117° schmelzen. Mischt man eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff mit Aether, so scheiden sich scheinbar orthorhombische Prismen ab, mit D = 2,045 und dem Schmelzpunkt 117°, die aber in Wirklichkeit nur verlängerte Octaëder sind. Nach Gernez sind diese Krystalle durch Umwandlung der perlmutterartigen Modification entstanden. Diese Modification bleibt wochenlang ungeändert, wenn sie mit der Mutterlauge der Krystalle in Berührung bleibt, besitzt aber einen labilen Gleichgewichtszustand, da ein hinzugebrachtes Octaëder ihre Trübung und Umwandlung in rhombischen Schwefel veranlaßt. — Auch P. Sabatier vermischte Wasserstoffsupersulfid im geschlossenen Gefäße mit Aether[1]) und erhielt hierbei ungefärbte rhombische Blätter von Schwefel, die eine ansehnliche Größe annahmen. Wurde statt des Aethers Essigäther, Aethyl- oder Amylalkohol verwendet, so entstanden die Blätter langsamer und wandelten sich in die cristaux nacrés von Gernez um. — Nach Beobachtungen von J. M. Ruys erfolgt die Umwandlung des monoklinen in den rhombischen Schwefel bei Temperaturen zwischen — 39,5 und — 11,2° äußerst langsam (erst in 12 Tagen). L. Th. Reicher stellte fest, daß der monokline Schwefel bei 90° in den rhombischen, letzterer bei 100° in den monoklinen übergeht. Als genaue Umwandlungstemperatur ist 95,6° zu bezeichnen: oberhalb derselben findet Uebergang in rhombischen, unterhalb derselben in monoklinen Schwefel statt. Für jede Atmosphäre Druckveränderung ändert sich diese Temperatur um 0,05°.[2]) — Nach Berthelot entsteht eine neue Schwefelmodification, wenn man unlöslichen Schwefel in Berührung mit Schwefelwasserstoff bringt; hierbei wird Wärme frei und der Schwefel ist löslich geworden. Verwandelt man diesen löslichen in rhombischen

1) Compt. rend. 100. 1885 p. 1346.
2) Chem. Centralbl. (3) 15. 1884 S. 448. 450.

Schwefel, so findet eine Wärmebindung statt, der erwähnten Wärmeentbindung fast gleich.[1]) — A. G. Bloxam erhielt aus heißer alkoholischer Schwefellösung weiße, prismatische Schwefelkrystalle.[2]) Löst man Schwefel in einem heißen Gemische aus Methyl- und Aethylalkohol auf und läßt dann sehr langsam abkühlen, so entstehen farblose, durchsichtige Krystalle, welche denen des Salpeters ähnlich sind, aber schon unter der Flüssigkeit gelb und durchsichtig werden. Es folgt hieraus, daß man Kautschuck nicht längere Zeit mit heißem Spiritus in Berührung lassen darf, da er sonst entschwefelt wird. — E. Holdermann beobachtete die Bildung von gut ausgebildeten Schwefelkrystallen in einer wässrigen Lösung von Calciumpolysulfid, die man durch Kochen von 20 Thl. Wasser mit 1 Thl. Kalk und 2 Thl. Schwefel erhält, wenn man bis zu 12 Thl. Flüssigkeit eindampft. Die Lösung sieht tief rothbraun aus und scheidet auf Zusatz von Säure die amorphe Schwefelmilch aus. Setzt man eine solche Lösung dem Einflusse der Luft aus, so entsteht schwefelsaures und unterschwefligsaures Calcium, und der überschüssige Schwefel krystallisirt in wohl ausgebildeten bernsteingelben Krystallen aus: $Ca_2S_7 + 6O = 2CaS_2O_3 + 3S$ und $Ca_2S_7 + 8O = 2CaSO_4 + 5S$.[3]) — Nach W. Muthmann existirt der Schwefel in vier verschiedenen Modificationen. Die erste ist die rhombische, in welcher der natürliche Schwefel auftritt und die man aus kaltgesättigten Schwefellösungen beim Verdunsten gewinnt. Den monoklinen Schwefel erhält man am besten aus Schmelzfluß; doch auch mit hellgelber Farbe, wenn man Schwefel aus einer alkoholischen Ammoniumpolysulfidlösung auskrystallisiren läßt, freilich im Gemisch mit den andren Modificationen. Eine dritte ebenfalls monokline Modification hat zuerst Bruhns dargestellt. Man löst 5 g Schwefel in 0,75 Lit. Alkohol am Rückflußkühler auf und läßt die Lösung sich langsam abkühlen. Ebenso bekommt man sie, wenn man Lösungen von saurem schwefelsaurem Kalium und von unterschwefligsaurem Natrium sich ganz langsam durch Diffusion mischen läßt. Eine vierte gleichfalls monosymmetrische Modification bildet sich durch Abscheidung des

1) Compt. rend. 100. 1885 S. 1328.
2) Chem. News 63. 1886. p. 181.
3) Chemik. Ztg. 11. 1887 S. 574.

Schwefels bei tiefen Temperaturen, ist aber sehr unbeständig.[1]) Während die drei monoklinen Schwefelarten nach den Angaben Muthmanns nur krystallographisch verschieden zu sein scheinen, also vielleicht nicht als besondere Modificationen aufgefaßt zu werden brauchen, ist in der Aufzählung der auch durch besondre physikalische Eigenschaften ausgezeichnete amorphe Schwefel ausgelassen. — Endlich sei erwähnt, daß F. B. Ahrens gute rhombische Schwefelkrystalle erhielt, als er gesättigte Lösungen von trockenem Schwefelwasserstoff in Pyridin oder Picolin der Luft einige Tage aussetzte.[2])

Der sogenannte rothe Schwefel ist keine besondre Modification, sondern verdankt seine abweichende Färbung vielmehr einem Gehalte an Tellur oder Selen; so berichtet z. B. E. Divers und T. Shimidzu, daß der orangerothe Schwefel aus Japan, dort seki — rin — seki genannt, 0·17% Te, 0·06% Se, 0·01% As, 99·76% S und Spuren von Molybdän und Erde enthält, während nach R. W. E. Macivor der von den Fumarolen auf White Island (Bay of Plenty) ausgeworfene orangerothe bis braune Schwefel 1·75 bis 2·1% Selen enthielt.[3])

Auch die Angaben über den schwarzen Schwefel führen darauf, daß man in ihm eine Verunreinigung anzunehmen hat. Th. Groß ist allerdings andrer Meinung. Läßt man eine dünne Schicht Schwefelmilch in einer Porzellanschale bis zur Entzündung heiß werden und dann ohne weitre Wärmezufuhr abbrennen, so hinterbleibt eine schwarze Rinde, welche beim Glühen an Luft ohne sich zu entzünden zu einem hell graubraunen Pulver zerfällt. Das Gewicht des Pulvers macht 0·2% vom Gewicht der Schwefelmilch aus. Wird das Pulver mit dem 40fachen Gewichte Aetzkali geschmolzen und dann noch das 5fache Gewicht des Pulvers an Kaliumchlorat eingetragen, so erhält man trotz so energischer oxydirender Einwirkung doch nicht Schwefelsäure, ein Beweis, daß das Pulver kein Schwefel ist. Die Schmelze hinterließ beim Ausziehen mit Wasser einen flockigen Rückstand (etwa 2—5% vom Pulver), welcher in Salzsäure auf Zusatz von ein paar Tropfen Salpetersäure sich

1) Chemik. Ztg. 14. 1890. Rep. S. 116.
2) Berl. Ber. 23. 1890 S. 2708.
3) Chem. News 48. 1883 p. 284. — 56. 1887 p. 251.

auflöste. In dieser Lösung geben Kalilauge, Ammoniak, Schwefelwasserstoff u. s. w. Niederschläge, die Verbindungen eines bisher unbekannten Elements sind. Schwefelmilch der verschiedensten Herkunft gab stets dieselbe Reaktion, Stangenschwefel nie, weshalb Groß die Annahme einer Verunreinigung des Schwefels für unberechtigt hält und den neuen Körper für ein Zersetzungsprodukt des Schwefels hielt. Aus noch nicht angeführten Gründen behauptet Groß ferner, der Schwefel sei eine Kohlenstoffverbindung.[1]) Wir wollen nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß von dem neuen Körper die Schwefelmilch nur 0,005% enthalten würde! — Die ersten Angaben über den schwarzen Schwefel und seine Darstellungen rühren übrigens von Magnus her. Eine bequemere Darstellungsweise desselben hat F. Knapp angeführt[2]) und gleichzeitig die Eigenschaften desselben eingehender studirt. Man löst 5—10 Tropfen = 0·2 bis 0·4 g Mandelöl in Aether und mischt die Lösung zu 50 g Schwefelblumen, worauf man trocknet. Alsdann macht man einen Platintiegel glühend und erhält ihn in voller Glut, während man die Mischung messerspitzenweise einträgt. Am besten wird nach jedem Eintrage der Tiegel sofort auf eine kalte Eisenplatte gestellt und der lockre schwarze Belag am Tiegelrande nach dem Erkalten in ein Glas entleert. Der durchschnittliche Ertrag ist 0·68% vom angewendeten Schwefel. Diese Darstellung des schwarzen Schwefels unterscheidet sich allerdings von der durch Groß ausgeführten durch Mitverwendung des Mandelöls. Der Schwefel schmilzt mit dem Oele zu einer gleichmäßigen dicken Flüssigkeit, welche unter lebhaftem Ausstoßen von Schwefeldampf und Entzündung desselben sich aufbläht und in wenigen Augenblicken einen schwarzen Rückstand in Gestalt von dünnen, lose anhaftenden Blättchen und Schüppchen unter Verlöschen der Schwefelflamme ergiebt. — Der schwarze Schwefel netzt sich schwer mit Wasser, löst sich nicht in Alkohol und Aether und wird von Säuren wie Alkalien nicht angegriffen. Bei 200—300° entwickelt er schweflige Säure nnd bei beginnender Glut entzündet er sich. Glüht man ihn im geschlossenen Rohre aus, so verliert er beträchtlich an Gewicht und ist dann schwerer verbrennlich. Der Glührück-

1) Chemik. Ztg. 13. 1889. S. 1476.
2) Journ. f. prakt. Chemie. N. F. 43. 1891 S. 305.

stand macht 43.59% von der ursprünglichen Substanz aus. — Die chemische Untersuchung zeigt nun, daß der schwarze Schwefel aus Schwefel und einem Zersetzungsprodukt des Oels besteht, letzterer reich an Kohlenstoff, arm an Wasserstoff und selbst schwefelhaltig. Beim Ausglühen verflüchtigt sich der freie Schwefel und nur das schwefelhaltige Zersetzungsprodukt des Mandelöls bleibt zurück. Der freie Schwefel des schwarzen Schwefels, ist aber eine neue Modification, da er sich erst weit über dem Siedepunkt des gewöhnlichen Schwefels verflüchtigt, sein Dampf farblos ist und er schon vor Eintritt der Glühhitze und ohne Flamme in Luft sich zu SO_2 oxydirt. — Wird schwarzer Schwefel mit aufgeschlossenem Kaolin verrieben, so entsteht eine blaue Farbe; vielleicht spielt der schwarze Schwefel bei der Bildung des Ultramarinblaus eine Rolle.

Molekulargewicht des Schwefels. — Nach H. Biltz[1]) kann man für Schwefeldampf Volumengewichte erhalten, welche für die Molekularformel S_n sprechen, worin $n > 2$; aber dieses n kann gleich 5, 6, 7 u. s. w. sein. Nur für $n = 2$ lassen sich bei verschiedenen Temperaturen, bei Anwendung von verschiedenen Bestimmungsmethoden und innerhalb weiter Grenzen constante Werthe erhalten. Sonach dürfte das Molekül des Schwefeldampfs aus 2 Atomen bestehen, wie normal ist, während die oft gehörte, den Bestimmungen von Regnault, Dumas, Deville und Troost entnommene Angabe, daß nur über 860° das Molekül aus 2, in der Nähe des Siedepunkts aber aus 6 Atomen bestehe, keine neue Stütze fände. Im Gegensatze hierzu schließen E. Paterno und R. Nasini[2]) aus dem Verhalten einer Lösung des Schwefels in Benzol, daß diesem Elemente die Molekularformel S_6 zukommt.

Valenz des Schwefels. — Wie schon früher mitgeteilt wurde (Jahrb. 19. 1883 S. 316), ist Blomstrand zu der Ansicht gelangt, der Schwefel sei vierwerthig. Neuerdings haben H. Klinger und A. Maaßen ausführliche Untersuchungen über die Valenzen des Schwefels veröffentlicht.[3]) Auch sie nehmen den Schwefel als vierwerthig an und kommen auf Grund des Verhaltens von Sulfinverbindungen (organische Verbin-

1) Berl. Ber. 21. 1888 S. 2013.
2) Chemik. Ztg. 12. 1888. Rep. S. 301.
3) Lieb. Ann. 243. 1888 S. 193. — 252. 1889. S. 241.

bungen, entstanden durch Vereinigung von Alkylsulfiden mit Alkyljodiden oder Alkylbromiden, z. B. $(C_2H_5)_2S + C_2H_5J = (C_2H_5)_3SJ$ Triäthylsulfinjodid) zu dem Schlusse, daß die 4 Valenzen des Schwefels völlig gleichwerthig sind. Sie haben z. B. nachgewiesen, daß Diäthylmethylsulfinjodid und Aethylmethyläthylsulfinjodid identisch und nicht isomer sind. Die Einzelheiten der ziemlich schwierigen Untersuchungen zu besprechen, ist hier nicht der Ort.

Physikalische Eigenschaften des Schwefels. — Während der Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur ein sehr schlechter Electricitätsleiter ist, leitet er nach E. Duter bei seiner Siedetemperatur den Strom in bemerkbarer Weise.[1]) Die beim Versuche in den Schwefel eintauchenden Electroden waren aus Gold verfertigt und bedeckten sich bei 8stündigem Durchgange des Stroms mit einem Niederschlag, dessen Beschaffenheit noch festzustellen ist. — Nach Berthelot ist eine Flüchtigkeit des Schwefels schon bei 60—65° zu beobachten, wobei der Schwefel einen eigentümlichen Geruch zeigt.[2]) Am deutlichsten tritt diese Erscheinung in den Pulvertrockenkammern auf. Stellt man in einiger Entfernung vom Pulver Glasplatten auf, so bedecken sich dieselben mit einem Sublimat. Letztes enthielt: 97·84 % Schwefel, 0.9 % Kalisalpeter und 1·26 % andere Substanzen (darunter Spuren von Kohle). Es ist anzunehmen, daß die Nichtschwefelbestandtheile des Sublimats mechanisch fortgerissen worden sind. Der sublimirte Schwefel war in Schwefelkohlenstoff löslich. Den Geruch des bei 60—65° verdampfenden Schwefels kann man schon durch leichtes Reiben des Elements hervorrufen. — J. R. Hill bemerkt, daß die Angaben über den Entzündungspunkt des Schwefels zwischen 115 und 293° C schwanken; er selbst hat ihn für Entzündung in Luft zu 248° gefunden.[3]) — Den Siedepunkt des Schwefels haben H. L. Callendar und E. H. Griffiths mit Hilfe des Platinwiderstandsthermometers zu 444·53° bei 760 mm Barometerstand bestimmt.[4]) O. Rößler hat mit Rücksicht auf die Verwendung des Schwefels zum

1) Compt. rend. 106. 1888 S. 836.
2) Ebenda 100. 1885 p. 1326.
3) Chem. News 61. 1890 p. 126.
4) Ebenda 63. 1891 p. 1.

Zerstören des Traubenpilzes die Handelssorten des Schwefels untersucht und gefunden, daß Stangenschwefel fast säurefrei ist, während Schwefelblumen 0,009 % Schwefeldioxyd (entsprechend 3,142 ccm SO_2 in 100 g S) enthielten.[1]) Diese schweflige Säure wird durch Wasser nur sehr langsam weggelöst, weshalb Schwefelblumen zum Zerstören von Pilzen auf Pflanzen am geeignetsten erscheinen. Schwefelmilch enthält zwar etwa 0,15 % unterschweflige Säure, wirkt aber viel schwächer antizymotisch als Schwefelblumen. — Ch. Lepierre[2]) machte die Wahrnehmung, daß flüssiger Schwefel von 115° lithographirte Schriftzüge fest aufnimmt, z. B. den Namenszug einer Visitenkarte, welche man mit Schwefel übergießt. In ähnlicher Weise sind Bleistift, Buntstift, Tinte, Tusche, autographische Tusche u. s. w. zu solchem Umdruck verwendbar.

Chemische Eigenschaften des Schwefels. — Wird sublimirter Schwefel mit Wasser zu einem Brei angerührt und bei 35—40° der Luft ausgesetzt (im Sonnenlichte), so oxydirt er sich nach E. Pollacci[3]) zu Schwefelsäure. Eine Zersetzung des Wassers findet bei dieser freiwilligen Oxydation des Schwefels nicht statt; vielmehr wirkt nur der im Wasser gelöste Sauerstoff oxydirend. Entluftetes Wasser, selbst nascirender Sauerstoff bewirken keine Oxydation, weshalb an Ozonwirkung zu denken ist. Directe Versuche mit Ozon bestätigten diese Vermuthung. — Ueber die Verwandtschaft des Schwefels zu Schwermetallen hat E. Schürmann umfassende Studien angestellt;[4]) und zwar geschah dies in der Weise, daß er die Sulfide der Metalle mit Salzen andrer Metalle umzusetzen suchte. Es ergab sich, daß Palladiumsulfid durch keins der angewendeten Metallsalze angegriffen wird, während Palladiumchlorid die Sulfide aller Metalle zersetzt. Mangansulfat setzt sich mit keinem Metallsulfid um. Man kann die folgende Reihe aufstellen: Pd, Hg, Ag, Cu, Bi, Cd, Pb, Zn, Ni, Co, Fe, Tl, Mn, in welchen sich die Metalle so folgen, daß die Sulfide derselben durch Salze jedes vorhergehenden Metalls zersetzt werden, während Salze jedes folgenden

1) Chemik. Ztg. 11. 1887. Rep. S. 253.
2) Bull. Soc. Chim. (3) 5. 1891. p. 308.
3) Chem. Centralbl. (3) 15. 1884 S. 484.
4) Lieb. Ann. 249. 1888. S. 326.

Metalls einwirkungslos bleiben. Die Umsetzung ist um so vollständiger, je weiter die Metalle in der Reihe auseinander stehen. Palladium bildet sonach das beständigste, Mangan das unbeständigste Sulfid. Bei Zinn, Antimon und Arsen bieten sich gewisse Schwierigkeiten der Untersuchung, so daß man von der Reihe, in welcher sie aufgenommen sind: Pd, Hg, Ag, Cu, Bi, Cd, Sb, Sn, Pb, Zn, Ni, Co, Fe, As, Tl, Mn nur aussagen kann, daß die Verwandschaft dieser Schwermetalle zum Schwefel, abgeleitet aus der Beständigkeit der Sulfide, vom ersten bis zum letzten Gliede abnimmt. Im allgemeinen zeigt sich, daß die Verwandtschaft zum Schwefel mit dem Atomgewicht innerhalb ein und derselben natürlichen Familie wächst (Ausnahme: Zinn und Blei). Vergleichen wir dagegen die Elemente in fortlaufender Reihe nach dem Anwachsen des Atomgewichts, so nimmt in der Reihe Mn bis As vom Kupfer aus gerechnet nach beiden Seiten hin die Verwandtschaft zum Schwefel ab, ebenso in der Reihe Pd bis Sb vom Palladium aus, während sie in der Reihe Hg bis Bi vom Quecksilber aus zunimmt. — Ueber die Einwirkung des Schwefels auf einige Metallsalzlösungen berichten G. Vortmann und C. Padberg.[1]) Schon lange bekannt ist die Thatsache, daß Metallsalzlösungen beim Kochen mit Schwefel etwas Schwefelmetall abscheiden. Besonders leicht geschieht die Fällung bei den Oxydulsalzen oder für Oxydsalze bei Mitverwendung reducirender Substanzen. Werden Lösungen von Zinnchlorür, Kupferchlorür oder salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Schwefel gekocht, so fällt die Hälfte des Metalls als Sulfid (nicht Sulfür!) aus, während die andere Hälfte des Salzes zum Oxydsalze oxydirt wird; z. B. $2SnCl_2 + 2S = SnS_2 + SnCl_4$ oder $Hg_2(NO_3)_2 + S = HgS + Hg(NO_3)_2$. Der Schwefel hat hier also oxydirend gewirkt, was man sich etwa mit Hülfe der bekannten Reaktion zwischen Schwefel und kochendem Wasser: $S + H_2O = H_2S + O$ erklären könnte; gewöhnlich verläuft dieselbe freilich nach der Gleichung $2H_2O + 3S = 2H_2S + SO_2$. Die Sulfate von Mangan, Eisen, Nickel, Zink, Cadmium, ferner die Chloride von Wismuth und Antimon, endlich arsenige und Arsensäure veränderten sich beim

1) Berl. Ber. 22. 1889 S. 2642.

Kochen mit Schwefel nicht. — J. B. Senderens[1]) hat die Einwirkung von Basen auf Schwefel studirt, indem er den Schwefel im zugeschmolzenen Rohre mit Ammoniak, Kalkwasser u. s. w., jahrelang bei 12° C liegen ließ. Bei Ammoniak trat schon nach 3 Wochen Gelbfärbung ein; nach 2 Jahren war die Flüssigkeit roth gefärbt und enthielt Polysulfid und Hyposulfit: $6NH_3 + 8S + 3H_2O = 2(NH_4)_2S + (NH_4)_2S_2O_3$. In Berührung mit Luft ließ die Lösung Schwefel fallen. Zu denselben Verbindungen gelangt man, wenn man Schwefel und Ammoniak einige Tage lang im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt. Wie Ammoniak wirken auch Kalk- und Barytwasser auf Schwefel ein. Die Oxyde des Silbers, Bleis und Kupfers werden bei ähnlicher Behandlung mit Schwefel und Wasser in Sulfide und Sulfate verwandelt, z. B. $4PbO + 4S = 3PbS + PbSO_4$. Eisenoxyd wird in Berührung mit Wasser und Schwefel kaum, Zinkoxyd gar nicht verändert.

Schwefelwasserstoff. — Zur technischen Darstellung von Schwefelwasserstoff will H. Grouven (D. R. P. 26248) eiserne, cylindrische Retorten vertical in einen Ofen hängen und die in der oberen Hälfte der Retorte auf einem beweglichen Roste aufgeschütteten Schwefelkiese oder dgl. m. mit im unteren Theile der Retorte überhitztem Dampf abtreiben, z. B. $2FeS_2 + 3H_2O = Fe_2O_3 + 3HgS + S$. Die Heizung der Retorten geschieht mit Generatorgas von 500—600°, welches durch auf 300—400° vorgewärmte gepreßte Luft verbrannt wird.[2]) — F. Stolba macht darauf aufmerksam, daß man Schwefelwasserstoff aus Bleiglanz erhalten kann, wenn man 1g davon mit 10 ccm Salzsäure, 5 ccm Wasser und 2 g Kochsalz kocht, wobei sich übrigens der Bleiglanz schnell und vollständig auflöst.[3]) — Interessant ist die Bildung von Schwefelwasserstoff durch ein Ferment, welche J. de Rey-Pailhade beobachtet hat.[4]) Wenn man gut getrocknete Bierhefe mit dem gleichen Gewichte von 86grädigem Alkohol zwei Tage lang in einer verschlossenen Flasche unter häufigem Umschütteln stehen läßt und dann die

---

1) Compt. rend. 104. 1887. S. 58.
2) Chemik. Ztg. 8. 1884 S. 694.
3) Chem. Centralbl. (3) 18. 1887. S. 1217.
4) Compt. rend. 106. 1888 S. 1683.

Flüssigkeit abfiltrirt, so enthält das Filtrat ein Ferment, Pilothion genannt, welches beim Einwerfen von absolut trocknem Schwefel eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff bewirkt, besonders leicht bei 35—40° C. Bei stärkerem Erhitzen oder längerem Aufbewahren wird das Ferment wirkungslos. Das Pilothion kommt auch in thierischen Geweben vor, aus denen es jedoch nicht mit Alkohol extrahirt werden kann, und dient offenbar zur Assimilation des Schwefels der Nahrung.

Die Reinigung und Reindarstellung von Schwefelwasserstoff ist für sehr viele Chemiker ein Gegenstand der Bearbeitung gewesen. Insbesondere handelt es sich darum, den Schwefelwasserstoff arsenfrei zu machen, da man ihn nur dann zu einer Reihe von Untersuchungen z. B. gerichtlich-chemischer Natur benutzen kann. Nach W. Lenz genügt es, den Schwefelwasserstoff mit auf 60—70° erhitzter Salzsäure zu waschen (4 Waschflaschen mit abnehmender Concentration der Säure). R. Otto bestreitet die Möglichkeit, auf solche Weise den H_2S arsenfrei zu machen; auch die Benutzung von Schwefelsäure führt nicht zum Ziele. Lenz beharrt bei seiner Ansicht, weist aber darauf hin, daß allerdings arsenfreies Schwefeleisen und arsenfreie Schwefelsäure des Handels zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffs benutzt werden müssen. Auch muß der H_2S wahrscheinlich lufthaltig sein; die Ausscheidungen in den Waschflaschen waren nämlich nicht reines Schwefelarsen, sondern enthielten Schwefel, der nur der Reaction $H_2S + O = H_2O + S$ entstammen konnte, denn die Salzsäure war chlorfrei. Wahrscheinlich wird auch der Arsenwasserstoff durch eine ähnliche Reaction zersetzt: $2H_3As + 3O = 3H_2O + As_2$. R. Otto und W. Reuß sind auch bei Wiederholung der Versuche zu dem Schlusse gelangt, daß die Methode von Lenz unbrauchbar ist. Sie empfehlen die Entwicklung von reinem Schwefelwasserstoff aus Schwefelcalcium, welches man in großen Stücken verwendet und mit arsenfreier 25 procentiger Salzsäure zersetzt. Die Säure läßt man tropfenweise zufließen. Auch Schwefelbaryum des Handels läßt sich gut verwenden (100 kg = 15 M.; 1 kg liefert 40 Lit. H_2S). — O. v. d. Pfordten will arsenhaltigen Schwefelwasserstoff reinigen, indem er ihn über erhitztes Schwefelkalium (die officinelle Schwefelleber, Kalium sulfuratum) leitet. Der Schwefelwasser-

stoff zersetzt sich bei 350—400°, der Arsenwasserstoff bei viel höherer Temperatur; aber ihre Wechselzersetzung $3H_2S + 2H_3As = As_2S_3 + 6H_2$ erfolgt schon bei 350—360°. Für gewöhnlich ist dieselbe nicht vollständig, weil der H_2S wasserstoffhaltig ist; bei 350—360° in Berührung mit Schwefelcalcium gelingt sie aber vollständig. Die Reaction ist wahrscheinlich durch folgende Gleichung wiederzugeben: $2H_3As + 3K_2S_3 = 2K_3AsS_3 + 3H_2S$. Dadurch, daß As_2S_3 in Form des Sulfoarsenits gebunden wird, entgeht es der Einwirkung des Wasserstoffs, wenigstens bei Temperaturen, die unter 360° liegen. Das gereinigte Gas wäscht man dann noch mit einer Sodalösung.[1]) — H. Hager empfiehlt die Entwicklung von reinem Schwefelwasserstoff aus Schwefelzink, welches völlig arsenfrei ist und wie folgt erhalten wird. Man mischt 100 Thl. reines Zinkoxyd und 45 Thl. präcipitirten Schwefel. Das Gemisch trägt man nach und nach in eine siedende Lösung von 15 Thl. Aetznatron in 150 Thl. Wasser ein und kocht schließlich noch eine halbe Stunde, unter Umständen unter Nachfüllen von Wasser. Hierauf rührt man das Präparat mit viel Wasser an, filtrirt durch ein Leinentuch, wäscht mit Wasser aus und preßt es. Der feuchten Masse mischt man ein Zehntel ihres Volumens an weißem Bolus zu und formt dann Stücke von etwa 3—5 cm Länge und 0,5 cm Dicke, die man an einem lauwarmen Orte trocknet. Mit Säure giebt dieses Schwefelzink reinen H_2S, jedoch langsamer als Schwefeleisen, weshalb man für schnellen Strom erwärmen muß. — B. Kosmann reinigt den Schwefelwasserstoff ähnlich wie Otto, nur in der Kälte, indem er ihn in Wasser einleitet, in welchem Schwefelcalcium oder Schwefelbaryum suspendirt sind. Es löst sich hierbei das Sulfid nach und nach zu einer gesättigten Sulfhydratlauge auf. Etwa vorhandener Arsenwasserstoff wird als Arsentrisulfid gefällt, da die Lauge nicht alkalisch genug ist um das Schwefelarsen lösen zu können. — E. Divers und T. Shimid zu ziehen die Entwicklung von reinem Schwefelwasserstoff aus Lösungen von Magnesiumhydrosulfid vor, welche sie durch Einleiten von H_2S in Wasser erhalten, in

---

1) Fresenius Ztschr. 22. 1883 S. 393. — Berl. Ber. 16. 1883 S. 2958; 17. 1884 S. 209. 2897. — Chemik. Ztg. 8. 1884 S. 92. 339.

welchem der zehnte Theil des Gewichts vom Wasser an Magnesia suspendirt ist. Die Lösung muß vor längerer Berührung mit Luft geschützt bleiben. Beim Erhitzen auf 60° entbindet sie Schwefelwasserstoff unter Zurücklassung von Magnesiumhydroxyd: $Mg(SH)_2 + 2H_2O = 2Mg(OH)_2 + 2H_2S$. Man muß die verbrauchte Lösung nur von neuem mit H_2S sättigen, um sofort wieder verwendbare Entwicklungsflüssigkeit zu haben. Gerhardt will die Darstellung der Magnesiumhydrosulfidlösung beschleunigen, indem er Lösungen von Schwefelalkalien oder Schwefelcalcium mit der aequivalenten Menge eines löslichen Magnesiumsalzes mischt und die Mischung auf 60—95° erhitzt. Es findet Umsetzung zwischen den Sulfhydraten und dann Zersetzung des $Mg(SH)_2$ statt. Das verwendete Schwefelcalcium muß reiner sein, als das gewöhnliche Handelspräparat. [1]) O. Jacobsen gründet die Reinigung des arsenhaltigen Schwefelwasserstoffs auf die Eigenschaft des Arsenwasserstoffs, mit Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur Arsenjodür und Jodwasserstoff zu geben, während Schwefelwasserstoff auf festes oder in starker Jodwasserstoffsäure gelöstes Jod nicht einwirkte: $H_3As + 3J_2 = AsJ_3 + 3HJ$. Man läßt den H_2S aus dem Apparate durch ein Chlorcalciumrohr in ein enges, mit 2—3 g Jod beschicktes Röhrchen eintreten, wodurch er desarsenirt wird. Der Schwefelwasserstoff soll übrigens nicht völlig trocken sein, da es gut ist, wenn sich etwas Lösung von HJ um das Jod condensiren kann. — C. Winkler wendet behufs Reindarstellung von Schwefelwasserstoff das gesinterte Schwefelbaryum an, welches er erhält, indem er 100 Thl. Schwerspath mit 25 Thl. Steinkohlenpulver und 20 Thl. Kochsalz vermahlt und mischt, mit Wasser Kugeln aus der Masse formt und diese in einem Thontiegel trocknet. Hierauf schichtet man Steinkohlen auf und dichtet den Deckel bis auf eine kleine Oeffnung mit Chamotte und Thon. Man erhitzt in einem Ofen einige Stunden bis nahe zur Weißgluth und läßt dann den Tiegel erst langsam, schließlich schnell erkalten. Das erhaltene Schwefelbaryum ist steinhart und muß in Stücke zerschlagen werden. Es liefert mit Salzsäure im Kipp'schen Apparate leicht und gleichmäßig

1) Chem. Centralbl. (3) 15. 1884 S. 473. — Chemik. Ztg. 8. 1884 S. 138; 9. 1885 S. 23. 852.

reinen Schwefelwasserstoff. Die zur Reduction des Baryumsulfats verwendete Steinkohle muß schwefelkiesfrei sein, oder man bedient sich andrer Reductionsmittel, wie Holzkohle, Stärke, Zucker, Harz, Pech, Theer u. s. w. Die Sinterung des Schwefelbaryums wird durch den Kochsalzzuschlag erreicht. — Völlig reinen Schwefelwasserstoff erhält man nach J. Habermann indem man 1 Thl. Schwefelcalcium und 2 Thl. kryst. Chlormagnesium mit Wasser zu einem Brei mischt und diesen erhitzt. Die Reaction verläuft nach folgenden Gleichungen: $MgCl_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2HCl$; $2HCl + CaS = CaCl_2 + H_2S$. — Endlich schlägt W. Hampe das Waschen des Schwefelwasserstoffs mit Soda- oder Schwefelnatriumlösung, noch sicherer aber die Entwicklung des Gases aus arsenfreiem krystallisirtem Schwefelnatrium mit 1:10 verdünnter Schwefelsäure vor.[1]) — Ueber die Giftigkeit des Schwefelwasserstoffs liegen Untersuchungen von P. Brouardel und P. Loye, sowie von J. Pohl vor. Die ersteren ließen Mischungen von Schwefelwasserstoff und Luft auf Hunde einwirken. Eine Mischung aus 100 Vol. Luft und 2 Vol. H_2S tödtete einen Hund in 2—3, eine solche aus 100 Vol. Luft und 0,5 Vol. H_2S in 17—50 Minuten. Die Wirkung des giftigen Gases kann in doppelter Weise sich bemerklich machen, entweder plötzlich durch Beeinflussung der Nervencentren oder langsam durch Nervenreizung und Erstickung. Maßgeblich für den Verlauf der Vergiftung ist nicht die absolute Menge des eingeathmeten Schwefelwasserstoffs, sondern der procentische Gehalt der Luft an diesem Gase. Von Pohl wird die bisherige Annahme, als wirke der Schwefelwasserstoff wegen der durch ihn bewirkten Reduction des Oxyhämoglobins zu Hämoglobin giftig, durch die Thatsache widerlegt, daß der Tod des Versuchsthieres schon vor Eintritt dieser Reduction eintrat. Er vermuthet, daß die Alkalisalze des Blutes durch H_2S in Alkalisulfide verwandelt werden und letzteren eine specifisch giftige Wirkung auf den Organismus zukommt.[2])

1) Berl. Ber. 20. 1887 S. 1999. — Fres. Ztschr. 27. 1888 S. 26. — Chemik. Ztg. 12. 1888 S. 287. 321; 13. 1889. Rep. S. 314; 14. 1890. S. 1777.

2) Compt. rend. 101. 1885 p. 401. — Chemik. Ztg. 11. 1887. Rep. S. 77.

Im Jahre 1867 machte Lepage darauf aufmerksam, daß Auflösungen von Schwefelwasserstoff, welche sich sonst durch den Luftsauerstoff leicht nach der Gleichung $H_2S + O = H_2O + S$ zersetzen, 12—15 Monate sich unverändert erhielten, wenn man dem Wasser Glycerin zugegeben hatte. D. Lindo zeigt zunächst, daß verdünntes Glycerin viel weniger H_2S löst, als Wasser, kommt aber weiter auf Grund seiner Versuche auch zu dem Schlusse, daß aus ihm bereitete Schwefelwasserstofflösungen keineswegs beständiger sind, als diejenigen im Wasser. Im Gegensatz hierzu konnte A. J. Shilton eine gesättigte Lösung von H_2S in 50 ccm Wasser 45 Tage, eine solche in 50 ccm Wasser + 1 ccm Glycerin dagegen 134 Tage ohne Zersetzung aufbewahren. Als anderweite Präservirungsmittel empfiehlt er den Zusatz von 2% Zucker oder 1% Salicylsäure.[1]) — Die Untersuchungen von de Forcrand und Villard haben ergeben, daß das Hydrat des Schwefelwasserstoffs die Formel $H_2S + 12H_2O$ besitzt.[2])

Wasserstoffsupersulfid. — Das Wasserstoffsupersulfid, ein gelbes, schweres Oel von stechendem Geruche und ziemlicher Zersetzlichkeit, wurde von Scheele entdeckt und von Berthollet näher untersucht, der ihm die Formel H_2S_5 zusprach. Thénard vermuthete dagegen, daß seine Zusammensetzung H_2S_2 sei, während Hofmann die Formel H_2S_3 als wahrscheinlich richtig bezeichnete. Neuerdings haben P. Sabatier und später H. Rebs die interessante Verbindung näher studirt. Sabatier stellte die Verbindung in gewöhnlicher Weise her, d. h. durch Kochen von 1 Thl. gelöschtem Kalk mit 2 Thl. Schwefel und 16 Thl. Wasser und Ausgießen der erkalteten Lösung in verdünnte Salzsäure, wobei sich die ölige Flüssigkeit abscheidet. Er fand die Zusammensetzung der Verbindung zu H_2S_5 bis H_2S_{10}. Destillirt man aber dieses rohe Wasserstoffsupersulfid in fast luftleerem Raume bei 60—65° C und fängt nur die farblosen Antheile auf, so erhält man die reine Verbindung, die sich im weiteren Verlaufe der Destillation durch Aufnahme von Schwefel gelb färbt. Diese gelbe Lösung enthielt 58,5 % S, was der Formel H_4S_5 entsprechen

1) Chem. News 57. 1888 p. 173; 60. 1889 p. 235; 62. 1890 p. 180.

2) Compt. rend. 106. 1888 p. 1683.

würde; es ist aber wohl anzunehmen, daß die farblose Flüssigkeit genau die Formel H_2S_2 besitzt und der höhere Schwefelgehalt einer Beimischung von freiem Schwefel zuzuschreiben ist. Rebs weist zunächst darauf hin, daß bei der gewöhnlichen Darstellungsweise nur ein unreines Calciumpolysulfid erhalten wird; daneben entsteht Calciumhyposulfit, welches mit HCl eine Schwefelabscheidung giebt. Sonach wird das erhaltene Wasserstoffsupersulfid immer gelösten Schwefel enthalten. Er stellte sich daher zuerst reine Polysulfide her, indem er das Monosulfid mit der genau berechneten Schwefelmenge sättigte. Die Lösungen der Sulfide wurden in mit Eiswasser gekühlte, mäßig concentrirte Salzsäure gegossen. Die 4 Polysulfide des Natriums (Na_2S_2, Na_2S_3, Na_2S_4, Na_2S_5), die entsprechenden Kalium- und Baryumpolysulfide lieferten in diesem Falle stets ein hellgelbes, durchsichtiges, leicht flüssiges Oel von eigenthümlichen Geruch und der Dichte 1·71 bei 15° C· Im völlig trocknen Zustande zersetzt es sich nur schwer, dagegen mit Wasser schnell unter Entwicklung von H_2S und Abscheidung von Schwefel. Die Analyse ergab in allen Fällen die Zusammensetzung nach der Formel H_2S_5, so daß also die von Berthollet gegebene Formel bestätigt ist.[1])

Schweflige Säure.—Die Darstellung von trocknem Schwefeldioxyd gelingt nach der Compagnie Industrielle des Procédés Raoul Pictet in Paris (D. R. P. 22365) in der Weise, daß man irgend wie bereitete schweflige Säure durch ein mit flüssigem Schwefeldioxyd gefülltes Kühlrohr leitet. Durch Verdunstung des flüssigen Dioxyds muß eine Temperatur von wenigstens — 10° erzielt werden. In diesem Falle scheidet die übergeleitete schweflige Säure allen Wasserdampf in Form von Schwefligsäurehydrat aus. Das so getrocknete Schwefeldioxyd geht nach einem mit Oel abgesperrten Gasometer.[2]) — Ueber die nutzbare Gewinnung von schwefliger Säure aus Röstgasen liegen ausführliche Mittheilungen von E. Hänisch und W. Schröder vor.[3]) Diese

1) Compt. rend. 100. 1885 p. 1346. — Lieb. Ann. 246. 1888 S. 356.

2) Dingl. p. J. 249. 1883 S. 306.

3) Chem. Ind. 7. 1884 S. 117. — Dingl. p. J. 254. 1884 S. 383.

Röstgase entstehen auf allen Hütten, welche schwefelhaltige Mineralien verarbeiten müssen, in großen Mengen; aber eine nutzbare Gewinnung der schwefelhaltigen Säure des Hüttenrauchs, bei der die Kosten nicht zu hohe sind, ist bisher nicht gelungen. Alle angewendeten Methoden sind so unvollkommen, daß kaum ein Drittel der schwefligen Säure beseitigt wird. Eine Anzahl solcher Verfahren bezweckt überhaupt nur, den Hüttenrauch unschädlich zu machen; so vor allem die Verdünnung der Gase mit Luft und ihre Einführung in höhere Luftschichten durch hohe Essen, welche thatsächlich einen gewissen Werth hat, so lange die aus der Esse entweichende schweflige Säure nicht von Regen andauernd gelöst und so dem Boden zugeführt wird; so ferner die Absorption des Schwefeldioxyds durch Kalkmilch, welche aber kostspielig ist und ein nahezu werthloses Produkt liefert. Andere Verfahren haben nun allerdings den Zweck, das Schwefeldioxyd der Röstgase nicht blos unschädlich zu machen, sondern auch in eine nutzbringende Form überzuführen; hierher gehört vor allem die Methode des Abröstens der Erze in der Weise, daß die Röstgase rein und concentrirt genug zur Schwefelsäurefabrication ausfallen; hierher ferner die Verfahren von Precht, Schnabel, Kosmann u. A.) welche bereits erwähnt wurden (Jahrb. 19. 1883 S. 319). Auch diesen Methoden haften mancherlei Uebelstände an; sie sind kostspielig und umständlich; die Abröstung der Kiese zur Schwefelsäurefabrication ist keine vollständige, so daß die Rückstände noch auf den Herdröstofen kommen müssen u. s. w.

Die neue Methode von Hänisch und Schröder sucht nun diese Uebelstände zu umgehen; sie will die Wiedergewinnung des Schwefeldioxyds in concentrirter Form aus den mit Hülfe von Wasser aus den Röstgasen erhaltenen schwachen Lösungen ohne wesentlichen Brennstoffverbrauch erreichen (D. R. P. 26181, 27581). Das Princip des Verfahrens ist das folgende. Die Röstgase werden durch einen Regen von Wasser ihres Schwefeldioxyds beraubt; die Lösung der schwefligen Säure wird auf 100° erhitzt und durch einen Luftstrom zerstäubt, worauf man den erhaltenen Staub zur Schwefelsäurefabrication verwendet. Er enthält etwa doppelt so viel Schwefeldioxyd als die Verbrennungsgase des Schwefels, daher die Kammern bedeutend verkleinert und der Salpeterverbrauch verringert

werden kann. Enthielten die Röstgase 0,8 — 1 % SO_2, so enthält 1 cbm des Absorptionswassers 3 kg SO_2 gelöst. Soll das Schwefeldioxyd gewonnen werden, so muß man in seine Lösung überhitzten Wasserdampf einblasen, die entweichenden Dämpfe durch einen Thurm leiten und schließlich durch Abkühlung (in oben beschriebener Weise) das Gas trocknen. Die ganze Anlage ist nun so eingerichtet, daß möglichst vollkommene Wärmeausnutzung stattfindet. Die Röstgase streichen durch eine Kammer (A), in welche gekühltes Wasser einläuft. Sie geben ihre Wärme an letzteres ab und treten von unten her in den Absorptionsthurm B ein, der mit Lattennetzen zur Vertheilung des von oben auffließenden Wassers angefüllt ist. Am Kopfe des Thurmes saugt ein Ventilator die Gase nach der Esse ab, während die Schwefligsäurelösung in ein tiefer gelegenes Bassin vom Boden aus einfließt. Aus letzterem gelangt sie in die unterste Schicht des Vorwärmers C. Derselbe besteht aus über einander schichtenartig angeordneten, nur 4 cm hohen Kammern aus dünnem Bleiblech. Die Lösung fließt von unten nach oben durch die erste, dritte, fünfte Kammer u. s. w., während von oben her durch die den geraden Zahlen entsprechenden Kammern entsäuertes heißes Wasser (aus E) fließt. Aus C geht die vorgewärmte Lösung in die Kammer A und wird hier durch die Röstgase weiter erwärmt, letztere entsprechend abkühlend; die Lösung durchläuft in A ein Pfannensystem mit möglichst großer Oberfläche, welches von den Röstgasen umspült wird. Damit übrigens die Röstgase genügend gekühlt werden, muß der dem Thurm zunächst liegende Theil von A durch kaltes Wasser nach Weise gewöhnlicher Kühler umrieselt werden. Aus A gelangt die Lösung in den oberen Theil des Entsäuerungsthurms D (4—5 m hoch, 2 m Durchmesser). Dieser Thurm besitzt geeignete Vorrichtung zur möglichst feinen Vertheilung der Lösung; außerdem wird an seinem oberen Ende die Luft abgesaugt, welche von unten her dem Regen der Lösung entgegen einströmt. Hierbei wird SO_2 aus der Lösung frei und von der Pumpe sammt der Luft oben abgesaugt und in die Bleikammern befördert. Im unteren Theile des Thurms ist das Bassin für das entsäuerte, noch heiße Wasser angeordnet, welches durch eine Nachfluß-Centrifugalpumpe in ein höher stehendes Reservoir E gehoben wird und

von hier durch den Vorwärmer C in der schon beschriebenen Weise abfließt. Bei einer kleinen Versuchsanlage, welche in 24 Stunden ungefähr 50 cbm saures Wasser verarbeitete, gelang die Entsäuerung desselben bei 97—98° in einem 1,2 m hohen Thurme fast vollständig; die Gase enthielten bis 28 % SO_2. Natürlich liegen die Verhältnisse bei Ausführung im Großen noch günstiger; namentlich wird man bei niedrigeren Temperaturen entsäuren können. — Nur in der Anordnung von dem oben beschriebenen Apparate etwas verschieden ist derjenige der Bergwerks-Gesellschaft Georg von Giesche's Erben in Rosdzin (D.R.P. 27608), auf den wir daher nicht besonders eingehen wollen.

T. Terrell will schweflige Säure aus Eisenvitriol gewinnen, indem er 10 Thl. davon mit 1 Thl. Schwefel gemischt vom Krystallwasser befreit und dann in einer Feuerung stärker erhitzt: $4FeSO_4 + S = 2Fe_2O_3 + 5SO_2$. Das rückständige Eisenoxyd soll völlig sulfatfrei und als Farbstoff geeignet sein (E. P. 5930). P. Hart schlägt die Entwicklung von Schwefeldioxyd durch natürliche Sulfide aus Schwefelsäure (D = 1,75) bei 222° C vor; z. B. für Schwefelkies $2FeS_2 + 11H_2SO_4 = Fe_2O_3 + 11H_2O + 15SO_2$ (E. P. 13950). E. Némethy bezweckt ein schwefelsäurefreies Schwefeldioxyd herzustellen. Bei der Verbrennung von Schwefel oder dem Abrösten von Kiesen entstehen nämlich neben SO_2 stets gewisse Mengen von SO_3, welche mit der Feuchtigkeit der Luft H_2SO_4 geben. Deshalb läßt er die schweflige Säure erst durch eine „Vitriolkammer" strömen, d. h. durch einen mit Eisendrehspähnen gefüllten Raum, in welchem die Schwefelsäure durch das Eisen zu Eisenvitriol gebunden werden soll. Wegen der Reaction $Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$ wird der durch eine Kühlbatterie entweichenden schwefligen Säure stets Wasserstoff beigemischt sein (D. R. P. 48285.[1])

Das Schwefeldioxyd wirkt unter allen Umständen als Gift. Nach M. Ogáta[2]) bringt schon ein Gehalt der Luft von 0,04 % SO_2 nach einigen Stunden Dyspnoë und Trübung der Hornhaut bei allen Thieren hervor. Wahrscheinlich absorbirt

1) Chemik. Ztg. 9. 1885 S. 81. — 11. 1887 S. 382. — 13. 1889 S. 1308.

2) Chem. Centralbl. (3) 15. 1884 S. 694.

das Blut die schweflige Säure und wandelt sie sofort in Schwefelsäure um. 5 ccm verdünntes Blut wurden schon von 1,28 mg SO_2 entfärbt, was indessen kein Vollbeweis für obige Vermuthung ist, da auch andre Säuren (HCl, H_2SO_4, HNO_3, CH_3COOH) ähnlich wirken. — Ueber die Dichte und Dampfdichte der schwefligen Säure machen L. Cailletet und E. Mathias die folgenden Mittheilungen.[1] Der kritische Punkt des Schwefeldioxyds liegt bei 156°. Das flüssige Schwefeldioxyd besitzt $D = 1,4338$ bei 0°, ferner 1,1041 bei 102,4° und 0,637 bei 155,05°. Der gesättigte Dampf des flüssigen Schwefeldioxyds hat bei + 7,3° die Dichte 0,00624 und bei 109,6° die Dichte 0,0786, sowie bei 154,9° die Dampfdichte 0,4017, immer auf Wasser von + 4° bezogen. — Die Oxydation von Lösungen des Schwefeldioxyds wie des Natriumsulfits erfolgt nach F. P. Dunnington und C. L. Reese um so schneller in der Luft, je verdünnter diese Lösungen sind, und zwar Sulfitlösungen wiederum schneller als solche von Dioxyd.[2] — Die Reduction des Schwefeldioxyds gelingt, wie A. Eiloart[3]) zeigte, schon durch hell rothglühende sehr reine Kohle (mit 97,5% C) wenigstens theilweise; es muß also die folgende Reaction stattfinden: $SO_2 + C = CO_2 + S$. — Die Einwirkung des Schwefeldioxyds auf Metalle studirte J. Uhl[4]) und fand hierbei folgendes. Glühendes Kupfer giebt mit SO_2 in der Hauptsache Sulfat und Sulfür: $3Cu + 2SO_2 = CuSO_4 + Cu_2S$; außerdem noch andre nicht näher bestimmte Schwefelverbindungen. Ebenso verhält sich Cadmium ($2Cd + 2SO_2 = CdSO_4 + CdS$) und Silber ($4Ag + 2SO_2 = Ag_2SO_4 + Ag_2S$); letzteres liefert auch geringe Mengen von SO_3. Magnesium verbrennt schon in schwacher Gluth mit glänzender Lichterscheinung, wobei Sulfat, Sulfit und Schwefelverbindung entstehen: $5Mg + 5SO_2 = MgSO_4 + 2MgSO_3 + 2MgS$. Antimon liefert Trisulfid und Trioxyd: $6Sb + 3SO_2 = Sb_2S_3 + 2Sb_2O_3$. Palladium gab in der Hitze Sulfid und Schwefeltrioxyd: $Pd + 3SO_2 = PdS + 2SO_3$; ähnlich verhält sich Platin, während Gold selbst nicht angegriffen wird, aber Schwefeltrioxyd und

1) Compt. rend. 104. 1887. S. 1563.
2) Chem. News 50. 1884. S. 219.
3) Chem. News 52. 1885 p. 183.
4) Berl. Ber. 23. 1890 S. 2151.

Schwefel liefert: $Au + 3SO_2 = 2SO_3 + S$. Aluminium, Zink, Nickel und Kobalt scheinen in der Rothgluth von schwefliger Säure angegriffen zu werden, während Quecksilber und Wismuth unverändert bleiben. — In umfänglicher Weise hat J. Volhard seine Erfahrungen über die Einwirkung von SO_2 auf HJ mitgetheilt[1]) und ist zu den folgenden Schlüssen gelangt. Schwefeldioxyd setzt sich mit Jodwasserstoff zu Jod, Wasser, Schwefel und wenig Schwefelwasserstoff um: $SO_2 + 4HJ = S + 2H_2O + 4J$. Auch in gesättigter wässriger Lösung wird die schweflige Säure durch concentrirte Jodwasserstoffsäure reducirt, ohne daß jedoch hierbei Jod frei wird. Vielmehr entsteht Schwefelsäure unter Rückbildung von Jodwasserstoff: $SO_2 + 4HJ = S + 2H_2O + 4J$; $2SO_2 + 4H_2O + 4J = 2H_2SO_4 + 4HJ$. Die gleiche Umsetzung findet auch statt, wenn man Jod auf Lösungen von schwefliger Säure einwirken läßt; eine vollständige Oxydation der SO_2 kann also auf diese Weise nicht erreicht werden. Wohl aber ist dies möglich, wenn man die verdünnte Lösung von SO_2 in die Jodlösung einpreßt. Diese Thatsachen sind für die Bunsen'sche jodometrische Methode wichtig.

Das specifische Gewicht wässriger Lösungen von schwefliger Säure läßt sich nach W. Giles und A. Shearer[2]) durch eine einfache Berechnung in für praktische Zwecke völlig genügender Weise aus dem Procentgehalt ermitteln. Die Dichte der Lösung ist stets größer als 1; die Berechnung gilt für 15,4° C und 760 mm Barometerstand. Man hat nur den Procentgehalt der Lösung mit 5 zu multipliciren und die Zahlen als zweite, dritte Decimale u. s. w. einzustellen z. B. 5,89% SO_2; $5{,}89 \times 5 = 29{,}45$; Dichte der Lösung 1,02945. Die allgemeine Formel wäre also: für a = Procentgehalt der Lösung die Dichte $D = 1{,}0000 + \frac{5a}{1000}$. Hieraus folgt die Formel, mit deren Hülfe man aus der gegebenen Dichte den Procentgehalt der Lösung bestimmen kann, nämlich: $a = \frac{1000\,(D-1)}{5} = 200\,(D-1)$; z. B. $D = 1{,}0404$, folg-

1) Liebigs Annalen 242. 1887 S. 93.
2) Chemik. Ztg. 9. 1885 S. 1207.

lich a = 8,08. Die berechneten und direct bestimmten Werthe stimmen recht gut mit einander überein. — Die Zusammensetzung des krystallisirten Schwefligsäurehydrats hat A. Geuther[1]) untersucht. Wenn man in Wasser von 3—4° Schwefeldioxyd bis zur Sättigung einleitet, so krystallisirt ein Hydrat in farblosen, eisähnlichen Krystallen aus. Filtrirt man dieselben in einem Raume ab, dessen Temperatur 8° hat, und preßt die Krystalle mehrfach ab, so werden sie eisfrei und schmelzen, in eine Röhre eingeschlossen, erst bei 14°. Dabei entsteht eine wässrige Schicht und darunter etwas flüssiges Schwefeldioxyd. Das Gemisch hat bei 14° D = 1·147. Die Formel der Verbindung ergab sich zu $SO_2 + 7H_2O$ oder $H_2SO_3 + 6H_2O$.

Ueber die schwefligsauren Salze liegen zahlreiche und umfängliche Untersuchungen vor; so von A. Geuther über die Zersetzung der Kaliumsulfite in der Wärme, von P. J. Hartog über Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften einer großen Anzahl von Sulfiten, von A. Röhrig über dasselbe Thema u. s. w.; auf alle diese Arbeiten kann hier nur verwiesen werden.[2])

Schwefeltrioxyd. — Schon im Jahre 1877 machte G. Lunge darauf aufmerksam, daß bei der Röstung von Schwefelkies auch SO_3 neben SO_2 entsteht. Und zwar wurden 5·8 — 6·4% des Pyritschwefels in Schwefelsäure-Anhydrid verwandelt. Der Betrag erhöhte sich bedeutend, wenn man die Röstgase durch vorgelegtes glühendes Eisenoxyd streichen ließ. Aber auch bei Verbrennung von Schwefel im trocknen Luftstrome verbrannten 2·5 bis 2·8% des Schwefels zu SO_3; bei vorgelegtem glühenden Eisenoxyd stieg der Betrag auf 11·3%. Diese Thatsachen haben für die Schwefelsäurefabrication Interesse.[3]) — Die Darstellung von Schwefeltrioxyd will W. Rath durch directe Vereinigung von $SO_2 + O$ erzielen (D. R. P. 22118), indem er abgekühlte Röstgase zunächst mit einer Geschwindigkeit bis 12 cm in der Secunde von unten

1) Lieb. Ann. 224. 1884 S. 218.

2) Ebenda S. 220. — Compt. rend. 104. 1887 S. 1793. — 109. 1889 p. 179. 221. 436. — Journ. f. prakt. Ch. N. F. 37. 1888 S. 217.

3) Chemik. Ztg. 7. 1883 S. 29.

her aufsteigend durch einen Röhrenkühler mit Wasserkühlung leitet und dann mit bis 6 cm Geschwindigkeit in einen mit Koks gefüllten Thurm eintreten läßt, der von oben mit 60 grädiger Schwefelsäure überrieselt wird. Die getrockneten Gase werden mit Sauerstoff gemischt und in eine rothglühende, feuerfest ausgefütterte Retorte geleitet, welche die Contactsubstanz (wohl platinirten Asbest) enthält. Das gebildete Trioxyd wird in einem Condensator mit 25—30° Temperatur zur Flüssigkeit verdichtet oder in Schwefelsäure aufgefangen. Sollten die Röstgase Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe enthalten haben, so müßten sie von diesen Verunreinigungen vor dem Eintritt in den Kühler befreit werden.[1] H. Angerstein stellt das Gemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff, welches zur Darstellung von SO_3 nöthig ist, durch Zersetzung von Schwefelsäure dar (D. R. P. 26959). Die Säure läßt er von unten her in eine Platinschale eintreten, welche in einer durch Generatorgas geheizten aufrecht stehenden Muffel angebracht ist. Die Schwefelsäure verdampft, die Dämpfe gelangen in eine Colonne aus thönernen Muffeln, welche mit Thonbrocken gefüllt und stark geheizt sind. Hierdurch erfolgt die völlige Zersetzung der Schwefelsäure. — Von einer ganz anderen chemischen Grundlage geht O. v. Gruber aus (D. R. P. 27726). Derselbe schaltet zwischen Gloverthurm und Bleikammern einer Schwefelsäurefabrik eine Anzahl kleiner, nicht mit Wasserdampf gespeister Vorkammern ein. Hier bildet sich die Nitrosulfonsäure, die sog. Bleikammerkrystalle (SO_2NO_2OH). Man bringt die Nitrosulfonsäure in Retorten und erhitzt sie hier, unter gleichzeitigem Durchleiten von trockner Luft oder trocknem Schwefeldioxyd. Hierdurch soll eine sehr anhydridreiche Schwefelsäure entstehen, während die Stickstoffoxyde in den Kammerproceß zurück gelangen; z. B. $2SO_2NO_2OH = H_2SO_4 + SO_3 + N_2O_3$.[2]) — A. B. Nobel und G. Fehrenbach wollen englische Schwefelsäure durch Phosphorpentoxyd in das Anhydrid verwandeln: $H_2SO_4 + P_2O_5 = 2HPO_3 + SO_3$ (D. R. P. 30803). Sie erhitzen glasige Phosphorsäure (die unreine Metaphosphorsäure des Handels) in einem mit Gaszuleitungsröhre versehenem

1) Dingl. p. J. 249. 1883. S. 453.
2) Chem. Ind. 7. 1884 S. 341. 250.

Platin- oder Glasgefäße im Sandbade auf 320° und leiten dann Schwefelsäuredämpfe nach dem Boden. Das gebildete Anhydrid entweicht vom Deckel aus nach stark gekühlten Vorlagen. Die verflüssigte Phosphorsäure läuft ununterbrochen durch ein Rohr mit hydraulischem Verschlusse vom Boden aus ab, wird mit Wasser verdünnt und in Retorten erhitzt, wobei Phosphorsäure zurückbleibt, die verunreinigenden Mengen Schwefelsäure aber abdestilliren. — Mehr Aussicht auf technische Durchführung hat wohl das Verfahren von E. Hänisch und M. Schröder (D. R. P. 42215), bei welchem die aus Röstgasen nach der auf Seite 257 angeführten Methode gewonnene SO_2 zur Verwendung gelangen kann.[1] Man leitet ein Gemisch aus schwefliger Säure und Sauerstoff über schwachrothglühende Contactsubstanzen, z. B. platinirten Asbest (Verfahren von C. Winkler), und zwar unter erhöhtem Druck. Hierdurch wird das Volumen des Gasgemisches beträchtlich vermindert, was längere Berührung mit dem platinirten Asbest und besseren Vollzug des chemischen Processes $SO_2 + O = SO_3$ zur Folge hat. Das Mischungsverhältniß der beiden Gase soll in Volumenprocenten ungefähr $25\,SO_2 + 75$ Luft sein. Man erreicht die richtige Mischung und Compression des Gemisches durch einen Zwillingscompressor, dessen Cylinder in ihren Abmessungen richtig gewählt sind: Der die Luft ansaugende Cylinder hat bei gleicher Hubhöhe des Kolbens einen dreimal so großen Querschnitt, als der Cylinder, welcher das Schwefeldioxyd ansaugt. Die comprimirten Gase beider Cylinder vereinigen sich in einem Druckrohre und werden nach dem Druckkessel befördert, von wo sie in den Ofen gelangen. Hier liegen zwei mit der Contactmasse gefüllte, auf schwache Rothgluth erhitzte schmiedeeiserne Rohre, die gleichzeitig von dem Gemisch durchlaufen werden. Die Rohre sind ziemlich eng und sehr starkwandig. Die Austrittsrohre vereinigen sich in einem Rohre mit Druckventil, welches so gestellt ist, daß es bei einem Drucke von 2—3 Atm. die Dämpfe gleichmäßig abbläst. Die Austritts- und Ableitungsrohre werden durch bleierne Dampfschlangen geheizt, damit das Anhydrid sich nicht verdichtet. Eine Reihe von thönernen Gefäßen dienen zur Verdichtung des Anhydrids; aus dem letz-

1) Dingl. p. J. 256. 1885 S. 316. — 267. 1888 S. 321.

ten Condensator entweichen die nicht verdichteten Gase, Stickstoff und Schwefeldioxyd. Letzteres ist noch zur Schwefelsäurefabrication zu verwenden. — R. Schuberth[1]) will ein Gemisch aus SO_2 und O oder direct SO_3 erhalten, indem er Sulfate oder saure Sulfate in einer Retorte erhitzt und die erzeugten Gase durch eine Pumpe fortgesetzt absaugt. Die Pumpe befördert sie dann in Contactcylinder oder in Condensatoren (D. R. P. 52000). Der Proceß wäre z. B. nach folgenden Gleichungen wiederzugeben: $Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$; $2KHSO_4 = K_2SO_4 + H_2SO_4$; $H_2SO_4 = H_2O + SO_3$. Die Absaugung der Gase ist ganz wesentlich, da sonst in Folge der Berührung der Gase mit den glühenden Retortenwandungen starke Zersetzung von SO_3 in $SO_2 + O$ eintritt. Die Retorte ist als liegender Thoncylinder gestaltet und besitzt eine Chargirkrücke. Am vorderen Ende der Retorte, außerhalb des Ofens, steigt ein kurzes gußeisernes Rohr aufwärts nach einem auf den Ofen horizontal gelagerten Gußeisenrohre, welches mit Filtermaterial (Thonscheiben, Asbest, Schlackenwolle) beschickt ist. An dieses Rohr schließt sich ein gußeisernes Ventilgehäuse mit thönernem Saug- und Druckventil an; zwischen beiden Ventilen steht die Luftpumpe. Es folgt ein Zweiwegrohr mit Hähnen. Das Verticalstück führt nach dem Condensationsraum oder in die Esse, das Horizontalstück nach den aufrecht stehenden Contactcylinder. Letzterer ist aus Gußeisen gefertigt, mit Thonringen gefüttert und mit Siebschalen ausgesetzt, in denen 10procentiger platinirter Asbest fein gezupft liegt. Der Contactcylinder wird durch die abziehende Hitze des Retortenraumes geheizt. Vom oberen Ende des Cylinders führt ein Rohr in die gußeisernen kesselartig gestalteten Condensatoren, deren Schluß durch ein Sicherheitsventil bewirkt wird. Zu Beginn der Arbeit läßt man die dem Sulfate entstammende Feuchtigkeit durch den aufrecht stehenden Schenkel des Zweiwegstückes in die Esse oder in's Freie entweichen; später gehen die Dämpfe unter Druck durch die Contactmasse, wo die geringe Menge durch Hitze zersetzten Anhydrids wieder zur Rückbildung gelangt. Die Vorlagen sind für Bildung von anhydridischer Schwefelsäure mit englischer Schwefelsäure beschickt.

---

1) Chemik. Ztg. 14. 1890. S. 945. 1005.

Schwefelsäurefabrication. — Zur Theorie des Bleikammerprocesses (vergl. Jahrbuch 19. 1883 S. 321—323) liegen wiederum zahlreiche Mittheilungen vor, welche hier in Kürze ausgezogen werden sollen. Zunächst sei einer umfänglichen Studie von G. Lunge und P. Naef gedacht,[1]) welche folgende Hauptresultate ergab. In einem normalarbeitenden Kammersystem ist das wirksame Oxyd des Stickstoffs das Trioxyd (die salpetrige Säure), während das Tetroxyd (die Untersalpetersäure) nur im hintern Theile des Systems bei abnormalen Umständen entsteht. Diese besonderen Umstände sind vorhanden bei Ueberschuß von Salpetergasen (nitrosen Gasen), weil dann nur äußerst wenig Schwefelsäurenebel in der Kammeratmosphäre enthalten ist und das Schwefeldioxyd so stark zurücktritt, daß es nicht mehr reducirend wirkt. Dabei spielt der Sauerstoffgehalt bei Bildung oder Nichtbildung von N_2O_4 gar keine Rolle. Ferner wurde festgestellt, daß bei Ueberschuß an Salpetergasen (sog. „gelber Kammergang", von der Farbe der Gase) im Gay-Lussacthurme unter allen Umständen ein erheblicher Salpeterverlust stattfindet, nämlich mindestens 1—1,5 Thl. auf 100 Thl. Schwefel. Ueberwiegt dagegen die schweflige Säure („heller Kammergang"), so beträgt dieser Verlust nur 0·5 % des Schwefels und die Austrittsgase enthalten neben SO_2 nun Stickoxyd NO, von andren Stickstoffoxyden höchstens Spuren. Die nitrose Säure enthält nur N_2O_3, nie N_2O_4; ein Verlust an Stickstoffoxyden durch Reduction zu Stickoxydul N_2O tritt unter normalen Verhältnissen vermuthlich gar nicht ein. Die Umwandlung der schwefligen Säure zu Schwefelsäure erfolgt zu Anfang des Systems sehr schnell, von der Mitte der ersten Kammer aus sehr langsam und nimmt nach dem Durchgange zur zweiten Kammer plötzlich zu, was wohl auf die bessere Mischung der Gase in dem engen Verbindungsrohre zurückzuführen ist. Auf die Stelle der Ein- und Ausmündung der Rohre in die Kammern kommt nicht viel an, da die Gase in allen Höhen nahezu gleiche Zusammensetzung zeigen; doch scheint die Schwefelsäurebildung in der Nähe der Kammerwände etwas schneller zu erfolgen, als in der Mitte

---

1) Chem. Ind. 7. 1884 S. 5.

der Kammer. Die Temperatur der in das Kammersystem eintretenden Gase steigt anfangs in Folge des Eintritts der chemischen Reaction etwas, fängt aber bald an zu sinken, namentlich schnell im hinteren Theile des Systems, wo die Schwefelsäurebildung nur noch schwach ist. Bei stärkerer Beschickung der Röstöfen oder Schwefelbrenner und also höherer Beanspruchung der Kammern erhöht sich die Temperatur der letzteren. Bei äußerer Wärme von 19° nimmt die Temperatur bis zum Centrum der Kammer gegenüber derjenigen an der Wand um 8° zu; im oberen Theil der Kammer ist sie höher als in der Mitte oder am Boden. Die Anwendung von Wasserstaub statt Wasserdampf hat auf die Kammertemperatur keinen wesentlichen Einfluß. — Mactear[1]) hat die Beobachtung gemacht, daß die in gleichen Höhen der Kammern verdichteten Schwefelsäuremengen fast gleich sind. Der größte Theil der Schwefelsäure wird in der obersten Zone gebildet. Von größter Wichtigkeit für die Schwefelsäurebildung ist die Oberflächencondensation. — G. Eschellmann[2]) bespricht die Salpeterverluste in der Schwefelsäurefabrication und kommt zu dem Schlusse, daß dieselben theils mechanischer, theils chemischer Art sind. Die mechanischen Verluste beruhen auf Auflösung von Stickstofftrioxyd in der Schwefelsäure, auf Undichtheiten in der Kammer, unvollständiger Absorption der nitrosen Gase im Gay-Lussacthurme u. s. w. Dieselben machen nur 2·7 % aus und finden hauptsächlich im Gay-Lussacthurme statt. Sie können dann möglichst verringert werden, wenn man nur N_2O_3 aus dem System austreten läßt, nicht aber N_2O_4 oder NO. Die chemischen Verluste beruhen auf einer Reduction der höheren Stickstoffoxyde zu Stickoxydul und Stickstoff. Auf die Temperatur der Kammer übt der Wasserdampf nur sehr geringen Einfluß; hauptsächlich ist es die stattfindende chemische Reaktion, die hier maaßgeblich ist. Sehr beständige Temperaturen erhielt man durch fortgesetzte Speisung mit nitrosen Gasen. — Um eine innige Mischung der Gase in den Bleikammern zu ermöglichen, bringt J. J. Thyß (D. R. P. 30211) in den Kammern besondere Ab-

1) Dingl. p. J. 255. 1885 S. 296.
2) Ebenda 252. 1884 S. 431.

theilungen an, in denen die Gase gezwungen sind, durch eine Reihe gelochter Bleiplatten aufzusteigen. — P. Naef[1]) ist der Ansicht, daß die in den Kammern gebildete Schwefelsäure nicht sofort in deutliche Tropfenform übergeht, sondern sich mit den Gasen in Nebelform fortbewegt und durch Oberflächenwirkung erst niedergeschlagen wird. Dadurch erklärt sich auch die Thatsache, daß am oberen Theile der Kammer fast ebensoviel Säure niedergeschlagen wird, wie im unteren. Das erwähnte Verfahren von Thyß hat vielleicht auch insofern Interesse als es die Oberflächencondensation begünstigt und so die störende Anhäufung des Reactionsprodukts in den noch nicht zur Wechselwirkung gelangten Gasen hindert. — Sehr von den gewöhnlichen abweichende Ansichten über den Bleikammerproceß entwickelte F. Raschig[2]). Die bisher hauptsächlich angenommene Anschauung, als sei der Schwefelsäurebildungsproceß eine Reduction ($N_2O_3 + SO_2 = 2NO + SO_3$; $2NO + O = N_2O_3$) ist ungenügend: dieser Proceß ist auch eine Condensation und verläuft in den folgenden drei Phasen: I) $H_3NO_3 + H_2SO_3 = (HO)_2NSO_2(OH) + H_2O$; II) $H_3NO_3 + (HO)_2NSO_2(OH) = 2NO + H_2SO_4 + 2H_2O$; III) $2NO + O + 3H_2O = 2H_3NO_3$. Hierin ist H_3NO_3 eine hypothetische salpetrige Säure ($HNO_2 + H_2O$) und $(HO)_2NSO_2(OH)$ eine ebenso hypothetische Dihydroxylaminsulfonsäure. Aus den Gleichungen erhellt, warum SO_2 und N_2O_3 bei Mangel von Wasser nicht auf einander wirken: ist kein H vorhanden, so kann eben keine Condensation unter Wasseraustritt stattfinden. Weiter erhält man durch Combination der Gleichungen I und II die neue: $2H_3NO_3 + H_2SO_3 = 2NO + (H_2SO_4 + 3H_2O)$, was gut damit übereinstimmt, daß der Kammerproceß am günstigsten bei Bildung einer Säure mit $D = 1{,}55$ oder der Zusammensetzung $H_2SO_4 + 3H_2O$ verläuft. Endlich erklären die obigen Gleichungen die entstehenden Stickstoffverluste, welche auf mechanischem Wege kaum eintreten könnten: Dihydroxylaminsulfonsäure zerfällt nur dann in Schwefelsäure und Stickoxyd, wenn jedes Molekül im Augenblicke des Zerfalls mit einem Molekül Stickstofftrioxyd zusammentrifft; andernfalls ent-

1) Chem. Ind. 8. 1885 S. 76. 285.
2) Berl. Ber. 20. 1887 S. 584. 1158. — Liebig's Annalen 241. 1887 S. 242. — 248. 1888 S. 123.

stehen Schwefelsäure und Stickoxydul, welch letzteres für den Bleikammerproceß verloren ist. Daher verlangt die Kammerpraxis auch stets einen möglichst großen Ueberschuß von nitrosen Gasen. Auch soll die Kammersäure ammoniakhaltig sein, sobald der Betrieb so gehalten wird, daß sie nicht N_2O_3, sondern etwas SO_2 gelöst enthält. Dies erklärt sich durch die Annahme einer Bildung von Nitrilosulfonsäure, die mit Säure zu Imido- und Amidosulfonsäure zerfällt und schließlich Ammoniak abspaltet. — Gegen diese Ausführungen wendet sich G. Lunge[1]) und bezeichnet sie geradezu als falsch. Zunächst ist fehlerhaft, daß Raschig die Bildung von Nitrosylschwefelsäure $SO_2\langle^{OH}_{ONO}$ (Bleikammerkrystalle) stillschweigend übergeht, die sich in den Bleikammern in größtem Maaßstabe vollzieht. Ferner müßte, da nicht überall in den Kammern ein Ueberschuß von N_2O_3 vorhanden sein kann, immer N_2O in erheblichen Mengen entstehen, was den Thatsachen widerspricht. Weiter entsteht aus NO, Sauerstoffüberschuß und Wasser stets Salpetersäure, aber nicht N_2O_3; bei Abwesenheit von Wasser N_2O_4 und nicht N_2O_3; nur wenn $NO + O$ in unmittelbarer Berührung mit Schwefelsäure sich vereinigen, entsteht das Trioxyd, welches sich aber sofort mit der Schwefelsäure zu Nitrosylschwefelsäure vereinigt. Ammoniakhaltige Schwefelsäure ist eine sehr große Seltenheit. Endlich hat Raschig den Beweis für die Bildung von Dihydroxylaminsulfonsäure in den Kammern nicht geliefert. — Die richtige Theorie des Bleikammerprocesses ist nach Lunge die folgende: die Bildung der Schwefelsäure beruht der Hauptsache nach auf der intermediären Bildung von Nitrosylschwefelsäure. Diese entsteht aus Wasser, Schwefeldioxyd, Stickstofftrioxyd und Sauerstoff nach der Gleichung

$$(1)\quad 2SO_2 + N_2O_3 + 2O + H_2O = 2SO_2(OH)(ONO)$$

Durch überschüssiges Wasser wird sie in Stickstofftrioxyd und Schwefelsäure zerlegt:

$$(2)\quad 2SO_2(OH)(ONO) + H_2O = \underbrace{2SO_2(OH)_2}_{2H_2SO_4} + N_2O_3$$

1) Chem. News · 57. 1888 p. 49. — Berl. Ber. 21. 1888 S. 67. 3223.

Das Stickstofftrioxyd giebt mit Wasser zusammen salpetrige Säure und der Proceß beginnt von neuem. Das Trioxyd existirt vermuthlich in Gasform und bewirkt die gelbrothe Farbe der Kammergase. Im vorderen Theile der Kammer wird ein Theil der Nitrosylschwefelsäure durch SO_2 denitrirt:

$$(3)\ 2SO_2(OH)(ONO) + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO.$$

Das gebildete Stickoxyd liefert mit Sauerstoff, Schwefeldioxyd und Wasser zusammen direct Nitrosylschwefelsäure:

$$(4)\ 2NO + 2SO_2 + H_2O + 3O = 2SO_2(OH)(ONO)$$

Eine Nebenreaction wäre die Bildung von Nitrosylschwefelsäure aus eingeführter oder frisch gebildeter Salpetersäure auf Schwefeldioxyd:

$$(5)\ SO_2 + \underbrace{NO_2(OH)}_{HNO_3} = SO_2(OH)(ONO).$$

Untersalpetersäure tritt bei normalem Verlaufe des Processes nicht auf, Stickoxyd nur Anfangs durch eine secundäre Reaction. Der Kammerproceß ist also keine abwechselnde Reduction und Oxydation, sondern eine Condensation der salpeterigen Säure oder des Stickoxyds mit Schwefeldioxyd, Wasser und Sauerstoff zu Nitrosylschwefelsäure und Wiederabspaltung des Trioxyds durch Einwirkung von Wasser, wobei das Hauptprodukt des Processes, die Schwefelsäure entsteht. Die Angaben von Lunge über den Verlauf des Bleikammerprocesses sind durch Untersuchungen von A. Schertel[1]) im Großen und Ganzen völlig bestätigt worden. Nur wird nach Schertel den in Gleichung (1) und (2) formulirten Processen die Verzögerung und der theilweise Stillstand im Fortgange der Schwefelsäurebildung zugeschrieben werden müssen. In der zweiten Kammerhälfte ist nämlich der vorher überschüssig zugeführte Dampf weniger wirkungsfähig, was den Zerfall der Nitrosylschwefelsäure unmöglich macht. Erst beim Durchgange durch die engere Verbindungsröhre zwischen erster und zweiter Kammer erfolgt die Zerlegung der Nitrosylschwefelsäure, indem sie hier mit stark gewässerter Schwefelsäure zusammentrifft. Versuche bewiesen, daß Nitrosylschwefelsäure in der Atmosphäre einer normal arbeitenden Bleikammer bestehen kann. Auf die höchst interessanten

1) Chemik. Ztg. 14. 1890 Rep. S. 280.

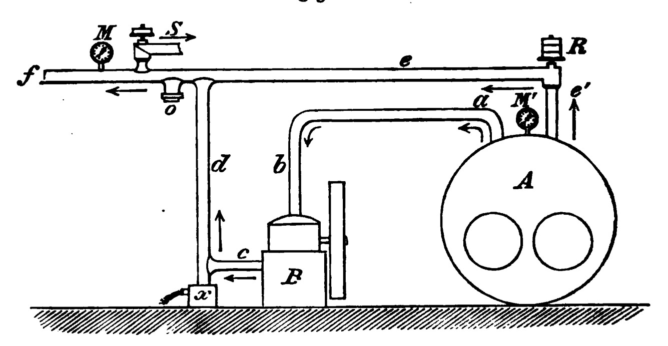
und sorgfältig durchgeführten Untersuchungen an Schwefelsäuresystemen, welche A. Retter ausgeführt hat[1]), kann ihres Umfangs wegen hier nur verwiesen werden. Das Hauptergebniß derselben ist, daß die Anlage von Einkammersystemen trotz der geringern Anlagekosten doch als unsparsam bezeichnet werden muß, da ihre Productionskraft eine viel geringere ist, als die der Systeme mit mehreren Kammern. Schon die Theilung einer Kammer in zwei kleinere vermag den Schwefelsäureertrag um etwa 40% zu erhöhen. — Verbesserungen in der Schwefelsäurefabrication würden nach Lunge hauptsächlich in vier Richtungen erwünscht sein. Erstens müßte eine gründliche und fortwährende Mischung der Gase erzielt werden; zweitens sollte man mit reinem Sauerstoff statt mit Luft arbeiten; drittens wäre Arbeit unter erhöhtem Drucke zu empfehlen; und viertens müßte man für schnellere Condensation der Schwefelsäurenebelbläschen sorgen, etwa durch Anprallenlassen derselben an feste Flächen. — Endlich sei angeführt, daß H. Pemperton[2]) eine den Bleikammerbetrieb betreffende Formel aufgestellt hat: 280 bis $300 = \frac{F \cdot S}{P}$, worin F den Fassungsraum der Kammer in Kubikfuß, S den procentischen Salpeterverbrauch und P die verbrannten Pfunde Schwefel angiebt. Für deutsche Maaße und Gewichte, nämlich F′ in Kubikmetern und P′ in Kilogrammen, umgerechnet ergiebt sich $\frac{F'S}{P'} = 4488$ bis 4808. Fällt die aus $\frac{FS}{P}$ berechnete Zahl unter die angeführte, so wird auch der Ertrag an Säure sinken.

Ueber Neueinrichtungen in der Schwefelsäurefabrication ist folgendes zu berichten. — Scheurer-Kestner empfiehlt die Anwendung des Körting'schen Dampfstrahlgebläses (vergl. Jahrb. 14. 1878. S. 257) zur Erzeugung des Zuges in den Kammern.[3]) Ehe man die Gay-Lussacthürme eingeführt hatte, genügte zu diesem Zwecke die Esse vollständig; nach Anordnung dieser Thürme mußte

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1891 S. 4.
2) Chem. News 47. 1883 S. 266.
3) Bull. Soc. Chim. N. S. 44. 1885. p. 98.

man aber die Esse wenigstens heizen, wenn sie genug Zug bewirken sollte. Seit man Kiesbrenner zur Erzeugung der schwefligen Säure und den Gloverthurm in Benutzung nahm, sind dem Durchgange der Gase durch das Kammersystem erneute Hindernisse entstanden. Da hat sich denn die Verwendung Körting'scher Gebläse zum Einsaugen der Gase bewährt. Die Gebläse speisen die Kammer gleichzeitig mit Wasserdampf. Anfangs stand das Gebläse beim Eintritt der Gase in die erste Kammer, seit Einführung des Gloverthurms am Ende des ganzen Systems, wodurch allerdings der Dampf verloren geht. Da der Apparat sehr unter den Säuredämpfen zu leiden hatte, wurde er aus einer sehr widerstandsfähigen Blei-Anti-

Fig. 19.



monlegirung hergestellt und die Spitze durch eine Platinkappe gesichert. Das Gebläse liefert 7·9 % Dampf und 92·1 % Luft. — H. Sprengel hat die in Fig. 19 skizzirte Einrichtung zur Benutzung des Kesselabdampfes im Bleikammerbetriebe angegeben.[1]) In Schwefelsäurefabriken nämlich, die Glover- und Gay-Lussacthurm besitzen, ist ziemlich viel Dampf zum Pumpen des Wassers, Comprimiren der Luft u. s. w. nöthig. Dieser Dampf wird nach geleisteter Arbeit in der Regel verloren gegeben, obwohl er recht wohl zur Speisung der Kammern geeignet erscheint. Sprengel ver-

1) Chem. News 55. 1886 p. 89.

wendet dazu den folgenden Apparat (Engl. P. 10798). A ist der Dampfkessel, B eine Pumpe, welche mit Dampf von 2·8 kg Druck auf 1 qcm durch ab versorgt wird. Der Abdampf entweicht durch cd in das Hauptdampfrohr ef, wo der Dampf einen Druck von 0·7 kg auf 1 qcm besitzt. Bei f geht der Dampf in die Bleikammer, während ef bei e′ in Verbindung mit dem Kessel steht. R ist ein Reductions-, S ein Sicherheitsventil; beide Ventile sind so belastet, daß der Dampfdruck in ef stets auf 0·7 kg bleibt. Sinkt er, so läßt R aus Ae′ Dampf von höherer Spannung eintreten; steigt er, so öffnet sich S, bis der Druck von 0·7 kg sich wieder hergestellt hat. Für 2·8 kg Druck in A müßte die Belastung bei R 2·1 kg betragen, bei S 0·7 kg; der Druck des Kesseldampfes würde nämlich den Druck an R und von weniger als 0·7 kg in ef, ein Druck von über 0·7 kg in ef die Last an S überwinden. Es wird so durch ein einziges Rohrsystem die Pumpe oder irgend eine andere Maschine mit hohem Druck versorgt und anderseits Niederdruckdampf in die Bleikammer geliefert. M und M′ sind Manometer, x ist ein Dampftopf mit Auslaß für das Condenswasser. Soll der Abdampf mehrerer Maschinen benutzt werden, so findet die Kuppelung bei o statt. Der Apparat hat sich bereits gut bewährt und z. B. in einem Falle 34% Kohlenersparniß ergeben. — H. Bornträger will eine Ersparniß an Salpetersäure im Bleikammerproceß[1]) dadurch erzielen, daß er die nitrose Säure im Sommer bis auf + 5° abkühlt. Zu diesem Vorschlag veranlaßt ihn die Thatsache, daß man im Sommer zur Schwefelsäurefabrication etwa 20% Salpetersäure mehr braucht, als im Winter. Deshalb sollte man die 62 procentige Säure, welche zur Beschickung des Gay-Lussacthurms dient, nnd ebenso den von der letzten Kammer zum Thurm führenden Gascanal auf + 5° abkühlen. Weiter empfiehlt es sich, zur Speisung des Gloverthurmes nur Säure aus der „lichten" Kammer zu nehmen und den Stand derselben nicht über 100 mm zu halten, da sonst bedeutende gelöste Mengen von Stickstoffoxyden verloren gehen. — Wir gehen nunmehr zur Besprechung von Neuerungen am Glover- und Gay-Lussacthurme über. Ersterer dient bekannt-

1) Dingl. p. J. 258. 1885. S. 230.

lich zur Denitrirung der nitrosen Säure und Abkühlung der Röstgase, letzterer zur Absorption der nitrosen Gase. Es sei zunächst auf die schon Seite 262 erwähnte Thatsache hingewiesen, daß beim Rösten der Kiese, wie beim Verbrennen von Schwefel auch gewisse Mengen von Schwefeltrioxyd entstehen. Der Betrag an Schwefeltrioxyd in den Röstgasen macht nach Scheurer-Kestner[1]) mitunter 9% aus. Die Feuchtigkeit bindet das Anhydrid natürlich zu Schwefelsäure, welche im Gloverthurm zurückgehalten wird. Hierauf ist auch die durch Einführung des Gloverthurmes herbeigeführte Vermehrung der Schwefelsäureerzeugung zu schieben. So beträgt z. B. in einer Fabrik in Thann i. E. die Schwefelsäureproduktion im Gloverthurme 15—16% der Gesammterzeugung; freilich ist hier auch die Menge inbegriffen, welche bei Berührung der nitrosen Säure mit Schwefeldioxyd entsteht. Doch ist zu bedenken, daß auch noch etwa 2—2·5% in Nebelform in die Kammern entweichen, so daß der wirkliche Mehrertrag bis auf 19% der Gesammterzeugung steigen kann, wovon man rund die Hälfte auf Rechnung der in den Röstgasen enthaltenen Schwefelsäure setzen kann. Die aus diesen in den Gaszuleitungen verflüssigte Säure zeigte übrigens 58—62°. — Die Speisung der Thürme mit der Säure erfolgt in der Regel noch mit dem Segner'schen Reactionsrad; dieselbe leidet aber an verschiedenen Uebelständen. Viel besser ist nach G. Lunge[2]) die Benutzung von Ueberlaufvorrichtungen, wie sie in England und Nordfrankreich schon lange üblich sind. Dieselben bestehen aus einem Säurevorrathsgefäß, von dessen Boden die Säure in das mit einer Anzahl Ueberläufen versehene und stets übervoll gehaltene eigentliche Ueberlaufgefäß gelangt. Jeder Ueberlauf communicirt mit einem besonderen Ablaufrohre, z. B. durch eine kleine Rinne oder ein besonderes drittes Gefäß. Die Ablaufrohre sind mit unten nicht schließenden Kappen versehen, so daß ein hydraulischer Verschluß entsteht. Auf ganz gleichmäßig starken Strahl bei den einzelnen Ueberläufen ist sorgfältig zu achten. — Ebenfalls G. Lunge macht auf die reducirende Wirkung der Koks im Gay-Lussacthurme

1) Compt. rend. 99. 1884 p. 917. — Bull. Soc. Chim. N. S. 43. 1885 p. 8.
2) Ztschr. f. angewandte Chemie 1889 S. 603.

auf die in der Schwefelsäure gelöste Salpetersäure aufmerksam.[1]) Es war nämlich auffällig, daß die nitrose Säure auch dann nur N_2O_3 gelöst enthält, wenn verhältnißmäßig viel Untersalpetersäure in den Gay-Lussacthurm eintrat. Versuche ergaben, daß Salpetersäure durch Koks langsam schon in der Kälte, sehr schnell in mäßig erhöhter Temperatur zu salpetriger Säure reducirt wird. Hatte sich nun N_2O_4 zu HNO_2 und HNO_3 gelöst, so würde letztere also im Gay-Lussacthurme wieder zu HNO_2 oder N_2O_3 reducirt worden sein. — Sehr wichtig ist die von G. Lunge vorgeschlagene und in die Praxis eingeführte Vertretung des Gay-Lussacthurmes durch den von ihm erfundenen, viel weniger umfänglichen Platten-

Fig. 20.

1) Chem. Ind. 8. 1885 S. 2.

thurm.[1]) Für den guten Gang des Schwefelsäurebildungsprocesses ist nämlich, wie schon Seite 267 erwähnt wurde, die Berührung des von Schwefelsäurenebeln durchdrungenen Gasgemisches mit festen Flächen sehr wesentlich, weil hierdurch Condensation der Säure und Durchmischung der Gase befördert werden. Auch die Aenderung der Spannung des Wasserdampfs bei der Abkühlung durch diese Flächen, sofern sie mit der äußeren Luft in Berührung stehen, ist von Bedeutung. Diesen Thatsachen trägt nun der in Figur 20 gezeichnete Plattenthurm Rechnung. Der Thurm hat einen bleiernen Mantel a, an welchem Träger für die thönernen Platten b angebracht sind. Letztere belasten nur ihre eigenen Träger. Die Träger bedecken ferner den Bleimantel und schützen ihn so vor der Zerstörung. Die Platten haben eine sehr große Anzahl von 5—10 mm weiten Löchern. de ist ein Segner'sches Rad (welches also besser durch einen Ueberlauf ersetzt wird), f ist der Säurevorrathsbehälter, g die Zu- und h die Ableitung der Gase; letzteres Rohr hat eine Laterne (Fenster zum Beobachten der durchstreichenden Gase). Von Platte zu Platte stößt der feinvertheilte Gasstrom an feste Flächen und mischt sich von neuem. Anderseits kommt von oben her die Flüssigkeit, welche durch ein eigenthümlich gestaltetes Netzwerk auf der Plattenoberfläche eine kurze Zeit in äußerst dünner Schicht festgehalten wird. Die Flüssigkeit tropft durch die Löcher ab und kommt also hierbei in innige Berührung mit den Gasen. Deshalb wirkt ein solcher Thurm auf die Vertheilung und Mischung von Gasen und Flüssigkeit viel günstiger als ein Koksthurm; er braucht nur 1/10 bis 1/20 vom Inhalte des letzteren zu haben, um den gleichen Erfolg zu erzielen. Die Plattenthürme lassen sich aber auch zur Beschleunigung des Kammerprocesses und zur Verminderung des Kammerraums benutzen; nur müssen sie dann mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure berieselt werden, damit die Verdunstung des Wassers eine Steigerung der Temperatur über 70—80° verhindert. Hierbei wird zugleich ein großer Theil des zur Reaction der Schwefelsäurebildung nöthigen Wasserdampfs den Kammern zugeführt. F. Benker betont die schon angeführten Vorzüge der Plattenthürme und hebt

---

1) Ztschr. f. angewandte Chemie 1889 S. 385.

weiter hervor, daß sie gegenüber den Koksthürmen leichter zu reinigen und billiger zu unterhalten sind. Sie sind ziemlich niedrig, so daß also die Säure nicht besonders hoch gehoben zu werden braucht. Ihre Hauptbedeutung erlangen sie aber, wenn man sie zwischen den einzelnen Kammern einschaltet, zum Mischen und Abkühlen der Gase und Dämpfe. Die Schwefelsäurebildung geht alsdann in der nächsten Kammer sehr energisch vor sich, und die Kammer selbst braucht nur halb so groß zu sein, wie bisher.[1])

Concentration der Schwefelsäure. — An seinem bekannten Concentrationsapparat hat G. Delplace eine nicht unwichtige Neuerung angebracht (D. R. P. 23159)[2]). Der Apparat besteht aus einem flachen Platinkessel mit gewelltem Boden. Ueber der Wölbung der Kesseldecke stehen vier Condensationshelme mit äußerer Wasserkühlung. Die Helme tauchen mit ihrem unteren Rande je in eine Rinne, die sich mit condensirter Flüssigkeit füllt, so daß hydraulischer Verschluß stattfindet. Der dem Säureeinlauf zunächst liegende Helm zeigt nur Wasserverdichtung; das Wasser wird aus der Rinne durch ein Rohr abgeführt. Im zweiten Helme verdichtet sich verdünnte Schwefelsäure, welche aus der Rinne in die Bleikammern zurückläuft. Der dritte und vierte Helm geben starke Schwefelsäure, welche in den Einlauftrichter zurückgelangt. Hinter dem vierten Helme endlich befindet sich der Auslauf für die concentrirte Säure. — S. T. Mac Dougalt stellt in einer Kammer eine Anzahl flacher Schalen derart über einander auf, daß sie abwechselnd links und rechts an die Wände stoßen. Von oben her fließt die verdünnte Säure ein und cascadenartig von oben nach unten. Von unten her steigt aus einem in der Feuerung liegenden Schlangenrohre erhitzte Luft auf, concentrirt die Säure und verläßt oben, mit Wasserdämpfen beladen, die Kammern (Am. P. 289293).[3]) — M. A. Walsh will in gewöhnlicher Weise concentrirte Säure mit 93% Gehalt an H_2SO_4 in Eisen- oder Stahlgefäßen fertig concentriren, also die Platinapparate umgehen. — A. Kux (D. R. P. 31277) verwendet einen, dem Röhrenkühler nachgebildeten Apparat zur Concentration der Schwefelsäure. Eine große An-

1) Chem. Centralbl. 60. 2. 1889 S. 947.
2) Berl. Ber. 16. 1883 S. 1889.
3) Chemik. Ztg. 7. 1883 S. 1674. — 8. 1884 S. 140.

zahl von Bleiröhren sind in einen Dampfmantel gelagert und werden von der verdünnten Säure durchkreist; am Ende des Strangs fließt die Säure concentrirt ab. Die Heizung geschieht mit gespannten Wasserdämpfen. Die Dämpfe von der Concentration steigen nach oben und werden hier nach dem Principe der Dephlegmation von ihrem Schwefelsäuregehalte befreit.[1] — Aehnlich ist auch der Apparat von H. Egells (D. R. P. 31620), nur daß hier liegende Rohre mit dem Wasserdampf gespeist werden und die Säure über die Außenseite der Röhren fließt. — E. Fontenille läßt die verdünnte Säure einem durch eine Siebplatte vertheilten Strome von heißer Luft entgegenrieseln. Die Abdämpfe gehen dann schlangenförmig durch eine Reihe von Siebplatten, wobei sich die Schwefelsäurebläschen ausscheiden und zurückfließen. Der Dampf wird aus überhitztem und gewöhnlichem Dampf bis zur gewünschten Temperatur gemischt (D. R. P. 37713). — Der internationale Vacuum-Eismaschinen-Verein in Berlin will die Concentration durch Heizung mit erhitzter Lösung von Chlorcalcium oder Natronlauge bewirken, deren Siedepunkt höher liegt als der der Schwefelsäure, aber niedriger als der Schmelzpunkt vom Metall des Abdampfgefäßes. Letzteres ist ein stehender Cylinder aus Hartblei, mit einer Heizschlange versehen, durch welche die Heizflüssigkeit kreist. Letztere geht bei ihrem Austritt aus der Schlange stets durch einen Ofen und kehrt heiß wieder in die Schlange zurück (D. R. P. 37353). — Ein anderer Concentrationsapparat derselben Gesellschaft wird mit gespanntem Wasserdampf geheizt. In einem Rohrsystem mit Mantel wird die Schwefelsäure durch überhitzten Wasserdampf erwärmt. Sie fließt alsdann in eine Pfanne, die mit Hülfe einer Pumpe evacuirt wird und gelangt im Kreislauf nach den Heizrohren zurück (D. R. P. 38015).

Reinigung der Schwefelsäure. — Die reine Schwefelsäure im Großbetriebe zu erhalten ist mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft. Immerhin liegen einige beachtenswerthe Versuche in dieser Richtung vor. So will die chemische Fabrik Griesheim (D. R. P. 24402) wasserfreie Schwe-

1) Dingl. p. J. 257. 1885 S. 317. — 263. 1887. S. 513. — 266. 1887 S. 163.

felsäure (technisch Schwefelsäuremonohydrat genannt, der alten Anschauung folgend, daß H_2O, SO_3 dieses und SO_3 Schwefelsäure sei) gewinnen, indem sie Schwefelsäure von hoher Concentration, also mindestens englische, bis 0° abkühlt und dann einige schon fertige Schwefelsäurekrystalle einträgt. Bei fortgesetzter Abkühlung krystallisirt die wasserfreie Säure aus und wird durch Abschleudern von der Mutterlauge getrennt. Die Krystalle läßt man schmelzen, die verflüssigte Säure bringt man wieder zur Krystallisation und fährt so fort, bis reine Säure vorliegt. — W. J. Menzies (D. R. P. 28768) sucht eisen- und arsenfreie Schwefelsäure von hoher Concentration dadurch zu erzielen, daß er salpetersäurehaltige Schwefelsäure von mindestens 58° B in eine eiserne, mit Kühler und Verdichter verbundene Blase giebt und die Blase von außen im Niveau der Flüssigkeit, aber nicht am Boden durch Heizgase bis zum Sieden der Säure erhitzt. Wenn die im Condensator verdichtete Säure 60° B zeigt, wird die Heizung abgestellt; die nach dem Abkühlen aus der Blase vom Bodensatz abgezogene Säure ist eisen- und arsenfrei. Der Gedanke, welcher dieser Methode zu Grunde liegt, ist wohl, daß durch die Salpetersäure Eisenoxydul und Arsentrioxyd zu Eisenoxyd und Arsenpentoxyd oxydirt werden und beide mit einander unlösliches arsensaures Eisenoxyd geben sollen. Das Verfahren dürfte aber schwerlich wirklich reine Säure liefern. — Die gewöhnliche Art, die Kammersäure arsenfrei zu machen, ist bekanntlich die, daß man der in Regenform durch einen Thurm laufenden Säure Schwefelwasserstoff entgegen streichen läßt. Die Ausnutzung des H_2S ist aber eine sehr unvollkommene der Proceß daher unsparsam und ungenügend. Nach Le Roy W. Mac Cay ist das Arsen in der Kammersäure als Arsensäure enthalten. Erhitzt man nun arsenhaltige Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff unter Druck kurze Zeit auf 100°, so scheidet sich alles Arsen als Pentasulfid As_2S_5 ab. Das Absetzen des letzteren wird durch kräftiges Schütteln begünstigt. Es würde sich nun empfehlen, Versuche im Großen über die Verwendbarkeit dieser Methode anzustellen, da hierbei jeder Schwefelwasserstoffüberschuß unnöthig und die Wirkung eine vollkommene ist. — Eine in der Praxis nicht selten beobachtete Erscheinung ist das Rothwerden der Schwefelsäure. Nach R. Nörrenberg ist dasselbe ausschließlich auf einen Gehalt der

Säure an nitrosen Gasen zurückzuführen. Wird nämlich solche Säure von ungefähr 60° B in eisernen Gefäßen aufbewahrt, so entsteht zunächst etwas Eisenvitriol, der sich auflöst. Dieser reducirt aber die nitrosen Gase zu Stickoxyd, welches sich im überschüssigen Eisenvitriol mit brauner, bei Verdünnung mit rother Farbe löst. Bei längerem Erwärmen zerfällt die lose Eisenvitriolstickoxydverbindung (vergl. Jahrb. 23. 1887 S. 293), das Stickoxyd entweicht und die Säure ist wieder farblos. Nitrosefreie Säure wird in Eisengefäßen nie roth; es bleibt also als einziges Mittel zur Vermeidung dieser Erscheinung die völlige Befreiung der 60grädigen Kammersäure von nitrosen Gasen. Als technisch verwendbares Mittel hierzu ist das Ammoniumsulfat zu nennen. Nitrose Säure von 66° B löst Eisen, wie Eisenvitriol kaum auf, daher sie auch nicht Rothfärbung annimmt.[1])

Die Reinigung der Schwefelsäure im Kleinen wird nach Kupferschläger am besten wie folgt ausgeführt. Die Säure wird mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt, worauf man einen Strom gewaschener schwefliger Säure durchgehen läßt. Hierdurch werden Arsenpentoxyd, Salpetersäure, nitrose Gase u. s. w. reducirt, gleichzeitig wegen Oxydation des Schwefeldioxyds der Gehalt der Säure erhöht. Jetzt leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und zieht nach dem Absitzen ab. Mit der decantirten Säure wiederholt man die letzte Arbeit nochmals. Endlich gelangt die Säure zur Destillation, wobei man für ganz langsames und ruhiges Sieden sorgt, indem man vorwiegend die Oberfläche der Säure erhitzt. Das Destillat ist alsdann rein. — H. Hager zieht es vor, der arsenhaltigen Säure mit Wasser angerührtes Chlorblei einzumischen, mit 2/3 bis 3/4 Vol. Wasser zu verdünnen und im Dunklen absitzen zu lassen. Hierauf decantirt man und unterwirft die Säure der fractionirten Destillation. Die ersten Fractionen enthalten das Arsen als Chlorid, die späteren sind arsenfrei ($PbCl_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2HCl$; $10HCl + As_2O_5 = As_2Cl_{10} + 5H_2O$). — L. Ducher glaubt, durch frei werdenden Schwefelwasserstoff eine bessere Desarnisenisirung der Schwefelsäure bewirken zu können, als durch freien H_2S und setzt deshalb

1) Chemik. Ztg. 7. 1883 S. 1494. — 8. 1884 S. 1781. — 13. 1889 S. 725. — Chem. Ind. 13. 1890 S. 363.

Schwefelalkalien (für Arbeit im Großen schwefelhaltige Sodarückstände) zu. Nach geschehener Fällung muß die abgezogene Säure destillirt werden.[1])

Eigenschaften der Schwefelsäure. — Ueber die Dichte der Schwefelsäure bei verschiedenem Wassergehalte liegen eine Reihe von Untersuchungen vor, welche zum Theil Fortsetzungen der im Jahrbuche 1883 (S. 324, 325) angeführten bilden. Marignac hatte die Dichte der reinen Säure 1853 zu 1·8389 und 1870 zu 1·8372 bestimmt. Schertel fand 1·854 bei 0° und Lunge und Naef hatten D = 1·8384 bei 15°, bezogen auf Wasser von + 4° gefunden. D. Mendelejeff hält dagegen den Wert 1·8371 für richtiger. Die Differenzen sind sehr gering, und es ist sogar wissenschaftlich gleichgültig, ob man 1·837 oder 1·838 als richtigen Werth bei Berechnungen benutzt. Die größte Dichte entspricht dem Schwefelsäuretrihydrat $H_2SO_4 + 2H_2O$ (= $SO_3 + 3H_2O$), und zwar ändert sich die Lage dieses Punktes zwischen 0 und 400° nicht, obwohl die absolute Größe der Contraction eine bedeutende Aenderung erfährt. Die größte Ausdehnung beim Erwärmen entspricht nach Mendelejeff dem Bihydrat $H_2SO_4 + H_2O$. Dieses und die reine Schwefelsäure krystallisiren in der Kälte. S. U. Pickering hat aber auch ein Hydrat $H_2SO_4 + 4H_2O$ in großen, gut ausgebildeten harten Krystallen erhalten. Neuerdings haben G. Lunge und M. Isler eine neue Tabelle über die Dichten der Schwefelsäure verschiedener Concentrationen aufgestellt, welche für 15° C, bezogen auf Wasser von + 4° und den luftleeren Raum gilt. Die Genauigkeit beträgt mindestens ± 0·0002. Die Mittel der Analysen und Dichtebestimmungen sind die folgenden (siehe Tabelle S. 282). Wie R. Kißling nachgewiesen hat, wird die Dichte von Säuren mit gleichem Schwefelsäuregehalt durch einen Gehalt an Arsensäure und ebenso an Bleisulfat nicht unwesentlich erhöht, z. B. reine Säure mit 93,64 % H_2SO_4 hat D = 1·836; solche mit 93,60 % H_2SO_4 und 0,254 % As_2O_3 (hätte auf As_2O_5 umgerechnet werden sollen) D = 1,8413[2]).

1) Bull. Soc. Chim. N. S. 44. 1885 p. 353. — Chem. Centralblatt (3) 19. 1888 S. 1198. — 61. 1. 1891 S. 226.

2) Berl. Ber. 16. 1883 S. 953. — 17. 1884 S. 1748, 2536, 2711. Ref. S. 302. — 19. 1886 S. 379, 400. — Chemik. Ztg. 13.

% H_2SO_4	Dichte	% H_2SO_4	Dichte	% H_2SO_4	Dichte
0·09	0·9998	23·61	1·1711	59·03	1·4933
0·22	1·0008	27·42	1·1996	63·14	1·5364
0·91	1·0055	31·15	1·2302	66·65	1·5791
1·85	1·0120	35·15	1·2658	69·70	1·6128
3·31	1·0218	38·57	1·2946	73·60	1·6596
6·18	1·0414	42·67	1·3302	83·38	1·7705
11·76	1·0811	46·94	1·3700	88·30	1·8116
15·60	1·1091	51·38	1·4118	90·85	1·8243
20·08	1·1432	55·15	1·4513	95·88	1·8406

Flüchtigkeit der Schwefelsäure[1]). — Während man in der Regel die Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur für nicht flüchtig hält, machte G. A. König die Beobachtung, daß über Schwefelsäure im Exsiccator aufbewahrtes Eisen nach neun Monaten mit wasserfreiem Eisenvitriol bedeckt war. Bei genauer Untersuchung des Falls ergab sich als einzig mögliche Erklärung, daß Schwefelsäure in Gegenwart von Körpern, die leicht von ihr angegriffen werden, sich auch bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt. Diese Thatsache wird von A. Colefax bestätigt, dem im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrtes Phenylmethylfurfuran sich bräunte und zerfloß, während es über Phosphorpentoxyd oder Chlorcalcium unverändert blieb. Hieraus würde folgen, daß Schwefelsäure als Exsiccatorsubstanz unter Umständen ungeeignet wäre, namentlich nicht zum Trocknen der Luft im Waagenkasten benutzt werden dürfte.

Schwefelsäure und Metalle. — Durch A. Ditte[2]) wurde die Einwirkung der Schwefelsäure auf eine Reihe von Metallen studirt und gefunden, daß im Allgemeinen die Schwefelsäure entweder unter Wasserstoffentwicklung zersetzt oder unter Bildung von Schwefeldioxyd reducirt wird. Außerdem sind aber noch eine Reihe von Nebenwirkungen zu verzeichnen. Es kann nämlich die schweflige Säure auf das Metall einwirken; aus gleichzeitig entstandnem Wasserstoff und Schwefeldioxyd kann Schwefel und Schwefelwasserstoff gebildet werden ($5H_2 + 2SO_2$

1889 S. 1553. — Ztschr. f. angew. Ch. 1890 S. 129. — Chem. Ind. 9 1886. S. 137.

1) Chem. News 63. 1891 p. 151. 179.

2) Ann. Phys. (6) 19. 1890 S. 68.

$= H_2S + S + 4H_2O$); bei Temperaturen über 40° reducirt der Wasserstoff die Schwefelsäure ($H_2SO_4 + H_2 = 2H_2O + SO_2$); bei concentrirter Säure kann der Schwefelwasserstoff durch die Schwefelsäure unter Abscheidung von Schwefel zersetzt werden ($H_2SO_4 + H_2S = 2H_2O + SO_2 + S$ oder $H_2SO_4 + 3H_2S = 4H_2O + 2S_2$); aus Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd kann Wasser und Schwefel entstehen ($2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$); bei hohen Temperaturen kann abgeschiedener Schwefel die Schwefelsäure reduciren ($2H_2SO_4 + S = 2H_2O + 3SO_2$). Je nach ihrem Verhalten kann man die Metalle in 2 Gruppen theilen. Die erste Gruppe umfaßt Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei und Wismuth, die nur von heißer concentrirter Schwefelsäure angegriffen werden und diese glatt auf zu Schwefeldioxyd reduciren, z. B. $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$. Zur zweiten Gruppe gehören Mangan, Nickel, Kobalt, Eisen, Zink, Cadmium, Aluminium, Zinn, Thallium und wahrscheinlich die Alkalimetalle; alle diese Metalle werden von der Schwefelsäure unter allen Umständen angegriffen und liefern aus der Säure bei niederen Temperaturen Wasserstoff, bei höheren Wasserstoff und Schwefeldioxyd, letzteres um so mehr, je concentrirter die Säure ist. Die Reaction verläuft bei der zweiten Gruppe unter viel stärkerer Wärmeentwicklung; Nebenwirkungen fallen weg, sobald kein Schwefeldioxyd geliefert wird.

Stickstoff.

Hydroxylamin. — Diese von Lossen im Jahre 1865 entdeckte Base, welche bisher nur in wässriger Lösung und in Verbindung mit Säuren bekannt ist, besitzt die Formel $NH_2(OH)$ und wird auch als Oxyammoniak bezeichnet. Sie entsteht bei Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf Stickoxyd oder höhere Stickstoffoxyde, z. B. $2NO + 3H_2 = 2NH_2(OH)$. Die gewöhnliche Darstellungsweise ist die, daß man reines Stickoxyd (aus Eisenvitriol und Salpetersäure entwickelt) durch eine Reihe von Flaschen leitet, die Zinn und Salzsäure enthalten. Um die Entbindung von Wasserstoff zu beschleunigen, erwärmt man diese Flaschen oder giebt zu dem Reactionsgemisch etwas Platinchlorid; in letzterem Falle schei-

det sich Platin auf dem Zinn aus und die so gebildete galvanische Kette führt schnellere Zersetzung der Salzsäure herbei. Nach etwa 2 Stunden gießt man die in den Entwicklungsflaschen enthaltene Flüssigkeit ab und fällt das Zinn daraus mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, die Lösung durch Zugabe von Platinchlorid von den letzten Salmiakresten befreit und das Filtrat abermals eingedampft. Es hinterbleibt salzsaures Hydroxylamin $NH_3(OH)Cl$ (Oxysalmiak). Dieses zersetzt man mit der berechneten Menge von verdünnter Schwefelsäure, filtrirt ab und dampft ein; das hinterbliebene schwefelsaure Hydroxylamin wird mit Barytwasser von der Schwefelsäure befreit, worauf man eine wässrige Lösung von Hydroxylamin erhält. Dieselbe ist geruchlos und vollständig, aber nur unter Zersetzung zu Ammoniak und Wasser flüchtig. Sie reagirt stark alkalisch und stark reducirend, so daß sie z. B. aus heißer alkalischer Kupferoxydsalzlösung augenblicklich Kupferoxydul ausscheidet. Die Salze des Hydroxylamins sind ebenso als Oxyammonverbindungen aufzufassen, wie die Salze des Ammoniaks als Ammoniumverbindungen, z. B.

$N^{III}H_3$ Ammoniak	$N^{III}H_2OH$ Hydroxylamin
$(N^{V}H_4)^{I}$ Ammonium	$(N^{V}H_3OH)^{I}$ Oxyammonium
NH_4Cl Salzsaures Ammonium	$(NH_3OH)Cl$ Salzsaures Hydroxylamin.

Sie zersetzen sich alle beim Erhitzen unter stürmischer Gasentwicklung, z. B. $3(NH_3OH)Cl = NH_4Cl + 2HCl + 3H_2O + N_2$ oder $(NH_3OH)NO_3 = 2NO + 2H_2O$. Dabei sind sie meist gut krystallisirend und in Wasser leicht, in Weingeist weniger löslich. — Wie E. Nägeli nachgewiesen hat werden Aldehyde und Ketone der verschiedensten Reihen durch Hydroxylamin in Isonitrosokörper verwandelt.[1]) So geben alle Ketone bei dieser Reaction Acetoxime. Man hat somit im Hydroxylamin ein bequemes Mittel, zu entscheiden, ob in organischen Verbindungen die Gruppe C=O) oder irgend eine andre Kohlenstoffsauerstoffcombination, z. B. $O\langle\begin{smallmatrix}C\\|\\C\end{smallmatrix}$ oder $O\langle\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}$ enthalten ist.

Eine neue Darstellungsweise von Hydroxy-

1) Berl. Ber. 16. 1883 S. 494.

lamin hat E. Divers[1]) gefunden. Freie Salpetersäure giebt Hydroxylamin bei Einwirkung von Zinn, Zink, Cadmium, Magnesium und Aluminium, Zinn und Zink besonders reichlich, wenn freie Salz- oder Schwefelsäure zugegen ist. Die genannten Metalle liefern Ammoniak und in der Regel auch Hydroxylamin; von sieben Molekülen der freien Salpetersäure werden sechs zur Nitratbildung verwendet, das siebente wird in Wasser und Hydroxylamin umgewandelt. Secundär setzt sich dann das Hydroxylamin mit dem Metall zu einem Metallammoniumhydroxyd um, welches mit Wasser zu Metallhydroxyd und Ammoniak zerfällt:

(1) $3\,Zn + 7\,HNO_3 = 3\,Zn(NO_3)_2 + NH_2(OH) + 2H_2O$

(2) $NH_2OH + Zn = NH_2ZnOH$

(3) $NH_2ZnOH + H_2O = Zn(OH)_2 + NH_3$.

Man kann sich von der Bildung des Hydroxylamins bei dieser Reaction leicht durch folgenden Versuch überzeugen. Zink wird mit verdünnter Schwefelsänre übergossen und etwas Salpetersäure zugesetzt. Nach einer halben Minute gießt man die Flüssigkeit ab und übersättigt sie mit so viel Kalilauge, daß alles Zink als Zinkoxydkali in Lösung bleibt. Setzt man jetzt ein wenig Kupfervitriollösung zu, so scheidet sich sofort gelbes Kupferhydroxydul ab. L. Crismer hat Verbindungen des Hydroxylamins mit Metallchloriden durch Kochen des Hydroxylamins mit Metall oder mit Metalloxyd dargestellt.[2]) Am besten gelingt die Darstellung dieser neuen Körper, wenn man vom Metalloxyd ausgeht. So wurden z. B. 10 g salzsaures Hydroxylamin in 300 ccm Alkohol (94 proc.) gelöst und am Rückflußkühler mit 5 g Zinkoxyd einige Minuten gekocht. Die klare Lösung wurde in einer Schale dekantirt, worauf sich beim Erkalten Krystalle der Formel $ZnCl_2$, $2NH_2OH$ ausschieden. Die Mutterlauge wurde 4—5 mal in den Kolben zurückgegeben und von neuem aufgekocht. Das Krystallpulver wurde auf einem Filter gesammelt, mit wenig Alkohol gewaschen und lufttrocken gemacht. Das Hydroxylaminzinkchlorid löst sich etwas in heißem Wasser; die Lösung reagirt basisch und zersetzt sich beim Eindampfen. Ebenso ist das Salz beim Erhitzen nicht

1) Chem. News 48. 1883 p. 223.
2) Bull. Soc. Chim. (3) 3. 1890 p. 114.

beständig; in Alkohol löst es sich nur wenig. In ähnlicher Weise wurden noch die Salze $CdCl_2, 2NH_2OH$ und $BaCl_2, 2NH_2OH$ erhalten. Besonders wichtig ist, daß alle diese Salze das Verhalten des bisher noch nicht bekannten wasserfreien Hydroxylamins zeigen und an Stelle desselben verwendet werden können. — Während W. Lossen, der Entdecker des Hydroxylamins, und nach ihm lange Zeit alle übrigen Chemiker das Hydroxylamin für ein substituirtes Ammoniak ansahen, stellten sich dieser Anschauung später Schwierigkeiten entgegen, insofern mehr Isomerien in den organischen Hydroxylaminderivaten erhalten wurden, als man voraussehen konnte. Lossen gelangte deshalb bezüglich der Structur des Hydroxylamins zu dem Schlusse, daß die drei Wasserstoffatome des Hydroxylamins und ebenso die drei Valenzen des Stickstoffs sich verschieden verhalten können, sowie daß die Wirkungsweise des Hydroxylamins eine andre sei als die des Ammoniaks. Dieser Hinweis muß hier genügen, da die zahlreichen einschlägigen Untersuchungen von Lossen, Victor Meyer, Tiemann und Krüger, Behrend und Leuchs und Anderen nur ein specielles Interesse haben.[1]) Dagegen sei auf die Ansicht von S. S. Kolotow noch eingegangen, wonach Hydroxylamin eine Verbindung des fünfwerthigen Stickstoffs nach der Structurformel $H_3 \equiv N = O$ wäre. Die hierfür sprechenden Versuche können nicht discutirt werden, erbrachten aber die Thatsache, daß bei der Bestimmung des Stickstoffs von Hydroxylamin im Hentschel'schen Azotometer nur die Hälfte des Stickstoffs in Gasform entwickelt, die zweite Hälfte zu einer Oxysäure gebunden wird. Ein ähnliches Verhalten zeigen beim Behandeln mit Kalilauge die Aldehyde, welche Wasserstoff und Sauerstoff in der Bindung $H—C=O$ enthalten, was für die obige Formel des Hydroxylamins sprechen soll.[2])

Ueber die Verwendung des Hydroxylamins ist folgendes zu sagen. Das salzsaure Hydroxylamin wird zur Zeit technisch dargestellt (1 kg = 50 Mark) und dient als Reducirsalz in der Photographie. Egli und Spiller benutzten es schon 1884 als kräftiges Hervorrufungsmittel für unsichtbare Licht-

1) u. a. Lieb. Ann. 252. 1889 S. 170. — 257. 1890 S. 203. — 263. 1891. S. 175. 339.
2) Chem. Centralbl. 62. 1. 1891 S. 859.

bilder auf Bromsilber und Chlorsilber. J. M. Eder weist darauf hin, daß es auch in schwach saurer 12—14procentiger Lösung für Zwecke des Baumwollendrucks hergestellt wird, während sich für photographische Zwecke mehr das reine krystallisirte salzsaure Hydroxylamin eignet. Die besondere Eigenthümlichkeit des Hydroxylaminentwicklers beruht darin, daß die Bilder in den Lichtern rein weiß bleiben und das reducirte metallische Silber in der Bildschicht einen zum Copiren günstigen und hübschen Farbenton annimmt. Das technisch hergestellte salzsaure Hydroxylamin bildet Säulen und Blätter, ist etwas hygroskopisch und flüchtig und muß daher unter gutem Verschlusse aufbewahrt werden. Die wässrige Lösung ist haltbar und scheidet keine braune Masse aus, wie andre alkalische Entwickler. Nur bei Bromsilbergelatineplatten ist sie bis jetzt wegen der Gasentwickelung bei ihrer Verwendung nicht brauchbar. Das Salz wird stets in alkalischer Lösung verwendet. Das sog. Reducirsalz des Handels ist breiartig und enthält schwefelsaures Hydroxylamin. A. Lainer hat ferner die Verwendbarkeit des Hydroxylamins in der quantitativen Analyse nachgewiesen; fast alle Silbersalze werden durch alkalische Hydroxylaminlösung quantitativ zu Silber reducirt. [1])

Endlich wird das Hydroxylamin auch medicinisch angewendet. In Folge seines starken Reductionsvermögens ist es nämlich ein starkes Gift für niedere Organismen. Deshalb empfiehlt es P. J. Eichhoff gegen verschiedene Dermatomykosen und bacilläre Erkrankungen der Haut; z. B. in Form von Hydroxylaminseife. G. Groddeck ist dagegen der Ansicht, daß es in einer Verdünnung von 1:1000 nicht, in 2—5procentiger Lösung wenig wirkt, dagegen in 10procentiger Lösung bei längerer Anwendung stets reizend und doch langsamer als Chrysarobin oder Pyrogallussäure wirkt. Jedenfalls ist strenge Ueberwachung des Patienten nöthig, da sonst leicht Entzündungen oder Ausschläge entstehen, die länger dauern als die Krankheit selbst. Auf die Nervencentren wirkt Hydroxylamin als Narkotikum; im Blute führt es Bildung von Methämaglobin und Zerfall der rothen Blutkörperchen herbei, ohne das Versuchsthier zu gefährden[2]).

1) Dingl. p. J. 265. 1887. S. 222. — 276. 1890 S. 521.
2) Chem. Centralbl. 60. 1. 1889 S. 226. — 61. 2. 1890. S. 687.

Hydrazine. — Die sogenannten Hydrazinverbindungen sind von E. Fischer[1]) entdeckt und zuerst untersucht worden. Sie leiten sich ab von dem sogenannten Diamid oder Hydrazin N_2H_4, entstanden durch Selbstsättigung zweier einwerthiger Amidogruppen NH_2. Und zwar entstehen sie bei Vertretung von ein oder zwei Wasserstoffatomen des Diamids durch Alkoholradicale, z. B. $N_2H_3C_2H_5$ Aethylhydrazin oder $N_2H_2(C_2H_5)_2$ Diäthylhydrazin. Die Darstellung der Monohydrazine nichtaromatischer Alkoholradicale erfolgt durch Einwirkung von salpetriger Säure auf einen disubstituirten Harnstoff; hierdurch entsteht eine Nitrosoverbindung, welche man mit nascirendem Wasserstoff reducirt. Das Reactionsprodukt wird mit Salzsäure gekocht und liefert hierbei Kohlensäure, salzsaures Amin und salzsaures Hydrazin. Z. B. für Aethylhydrazin geht man vom Diäthylharnstoff aus, der durch salpetrige Säure in die Nitrosoverbindung $CON_2(NO)(C_2H_5)_2H$ verwandelt wird:

$$(1)\quad CO\begin{matrix}-NH(C_2H_5)\\-NH(C_2H_5)\end{matrix} + HNO_2 = CO\begin{matrix}-NH(C_2H_5)\\-N(NO)C_2H_5\end{matrix} + H_2O$$

Die Nitrosoverbindung wird mit Zinkstaub und Essigsäure zu Diäthylsemicarbazid reduciert:

$$(2)\quad CO\begin{matrix}-NH(C_2H_5)\\-N(NO)C_2H_5\end{matrix} + 4H = CO\begin{matrix}-NH(C_2H_5)\\-N(NH_2)C_2H_5\end{matrix} + H_2O$$

Dieses giebt beim Kochen mit Salzsäure die folgende Reaction:

$$(3)\quad CO\begin{matrix}-NH(C_2H_5)\\-N(NH_2)C_2H_5\end{matrix} + 2HCl + H_2O = CO_2 + NH_3(C_2H_5)Cl + N_2H_4(C_2H_5)Cl$$

Wird die durch Eis gekühlte Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt, so scheidet sich das salzsaure Aethylhydrazin ab; man trocknet es und zersetzt es mit concentrirter Kalilauge, wobei eine Lösung der Base entsteht. Diese läßt auf Zugabe von pulverigem Aetzkali die freie Base $N_2H_3(C_2H_5)$ als Oel sich abscheiden. Die Dihydrazine nichtaromatischer Radicale entstehen durch ähnliche Methoden aus Nitrosodiaminen,

1) Liebigs Annalen 190. 1878 S. 67. — 199. 1879 S. 281. 325.

z. B. für Diäthylhydrazin aus Nitrosodiäthylamin durch Zinkstaub und Essigsäure neben Ammoniak und Diäthylamin:

$$(4)\ 2N\begin{cases}(NO)\\(C_2H_5)_2\end{cases} + 10H = N\begin{cases}(NH_2)\\(C_2H_5)_2\end{cases} + N\begin{cases}H\\(C_2H_5)_2\end{cases} + NH_3 + 2H_2O$$

Diäthylhydrazin

Die aromatischen Hydrazine entstehen durch Einwirkung von überschüssigem saurem schwefligsaurem Kalium auf ein Diazosalz und Kochen des entstandenen hydrazinsulfonsauren Kaliums mit Salzsäure, z. B.

$$(5)\ C_6H_5N_2NO_3 + 3KHSO_3 = N_2H_2(C_6H_5)KSO_3 + KHSO_4 + KNO_3 + SO_2.$$

Diazobenzolnitrat — Phenylhydrazinsulfons. Kalium

$$(6)\ N_2H_2(C_6H_5)KSO_3 + HCl + H_2O = N_2H_4(C_6H_5)Cl + KHSO_4$$

Salzsaures Phenylhydrazin

Auch entstehen aromatische Hydrazine bei Reduction einer Diazoamidoverbindung durch nascirenden Wasserstoff, z. B.

$$(7)\ C_6H_5N_2NHC_6H_5 + 4H = N_2H_3C_6H_5 + C_6H_5NH_2$$

Diazoamidobenzol — Phenylhydrazin — Amidobenzol

Nitrosodiamine liefern bei gleicher Behandlung die Dihydrazine u. s. w.

Die Hydrazine sind ammoniakalisch riechende Flüssigkeiten, welche flüchtig und starke Basen sind, und zwar sind nicht aromatische Hydrazine zweisäurige, aromatische Hydrazine aber einsäurige Basen. Was die Constitution der Hydrazingruppe anlangt, so ist wohl ziemlich allgemein die von E. Fischer aufgestellte Ansicht angenommen, wonach sie $-NH-NH_2$ für die Monohydrazine und $=N-NH_2$ für die Dihydrazine ist[1]).

Th. Curtius hat ein Verfahren zur Herstellung von schwefelsaurem Hydrazin $N_2H_4H_2SO_4$ auf technischem Wege angegeben (D. R. P. 47600[2]). Zu 4 kg Natronlauge (2 Thl. Aetznatron auf 3 Thl. Wasser) von 100° läßt man 1 kg Diazoessigäther $CHN_2COOC_2H_5$ (vergl. nichtaromatische Diazo-

1) Berl. Ber. 17. 1884 S. 2841.
2) Dingl. p. J. 273. 1889. S. 526.

verbindungen, Jahrb. 20. 1884 S. 371) unter beständigem Umrühren allmählich zufließen und digerirt die gelbe breiige Masse so lange bis der Geruch nach Diazoessigäther verschwunden ist:

$$3CHN_2COOC_2H_5 + 3NaOH = (CHN_2)_3(COONa)_3 + 3C_2H_5OH.$$

Triazoessigsaures Natrium

Nunmehr giebt man 15 kg 90proc. Alkohol zu, saugt das Salz ab, mischt es mit Alkohol, macht es lufttrocken und rührt es mit 4,5 kg verdünnter Schwefelsäure (2 Wasser + 1 Säure) an. Nach 12stündigem Stehen filtrirt man die ausgeschiedene Triazoessigsäure $(CHN_2)_3(COONa)_3$ vom Schmelzpunkt 151° ab. 1 kg derselben wird mit 8 Lit. Wasser und 1 kg conc. Schwefelsäure zum Kochen erhitzt, bis die Gasentwicklung unter Entfärbung beendet ist:

$$(CHN_2)_3(COOH)_3 + 3H_2SO_4 + 6H_2O = HCOOH + 3CO_2 + 3N_2H_4H_2SO_4$$

Ameisensäure; Hydrazinsulfat

Das schwerlösliche Hydrazinsulfat scheidet sich beim Erkalten in fast reinem Zustande aus.

Die Isolirung des Hydrazins oder Diamids ist Th. Curtius und R. Jay gelungen, was als hervorragende wissenschaftliche Leistung besonderer Erwähnung bedarf[1]). Läßt man auf eine eiskalte schwach angesäuerte Lösung von Aldehydammoniak salpetrigsaures Natrium einwirken, so entsteht ein Paraldehyd, in welchem ein Aldehydsauerstoffatom durch Imid ersetzt ist, das sog. Paraldimin $C_5H_{11}O_2C(NH)H$. Man versetzt die Lösung von neuem mit Schwefelsäure und giebt concentrirte eiskalte Natriumnitritlösung zu, so bildet sich Nitrosoparaldimin $C_5H_{11}O_2C(N{-}NO)H$, welches man mit Aether der wässrigen Flüssigkeit entzieht und nach Abdestillation des Aethers mit Wasserdämpfen abtreibt. Es ist eine citronengelbe flüssige Verbindung. Kocht man die Verbindung mit Säuren, so entsteht Paraldehyd $C_5H_{11}O_2COH$ und salpetrigsaures Ammon. Erwärmt man sie aber einige Minuten unter Schütteln mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure, so erhält

1) Journ. f. prakt. Ch. (N. F.) 38 1888. S. 440. 531. — 39. 1889 S. 27. — Berl. Ber. 23. 1890. S. 740.

man neben Paraldehyd das schwefelsaure Hydrazin oder Diammoniumsulfat $N_2H_4H_2SO_4$. Man kann sich die Reaction als in 2 Phasen verlaufend vorstellen:

$$(1)\ C_5H_{11}O_2C(NNO)H + 4H = C_5H_{11}O_2C(NNH_2)H + H_2O$$
Amidoparaldimin

$$(2)\ C_5H_{11}O_2C(NNH_2)H + H_2O = C_5H_{11}O_2COH + N_2H_4$$
Paraldehyd Hydrazin.

Die Ausbeute an Hydrazin ist freilich gering. Weiter haben Th. Curtius und H. Schulz das Hydrazinhydrat und die Halogendiammoniumsalze dargestellt[1]). Den Ausgangspunkt der Untersuchung bildet das Hydrazinsulfat, welches wasserfrei in dicken glasglänzenden Tafeln oder langen dünnen Prismen krystallisirt, in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht, in Alkohol unlöslich ist und bei 254° unter Gasentwicklung schmilzt. Das Hydrazinhydrat N_2H_4, H_2O erhält man aus dem Sulfat durch Destillation eines Gemisches aus 100 g fein gepulvertem Hydrazinsulfat mit der kalten Lösung von 100 g reinem Aetzkali in 250 g Wasser. Der Destillationsapparat muß ganz aus Silber gefertigt sein. Man leitet die Destillation so, daß sie 5—6 Stunden in Anspruch nimmt. Von 119° ab geht reines Hydrat über, welches man gesondert auffängt. So lange noch eine größere Menge Wasser im Kolben ist, gehen nur ganz kleine Mengen Hydrazinhydrat über, was sehr auffällig ist. Das bei 119° siedende Hydrazinhydrat enthält 64% Hydrazin. Man kann zur Gehaltsbestimmung die Titration mit 1/10 Normalschwefelsäure benutzen: $N_2H_4, H_2O + H_2SO_4 = N_2H_4H_2SO_4 + H_2O$; als Indicator kann hierbei ein jeder, nur nicht Phenolphtaleïn benutzt werden. Bei 170° tritt völlige Dissociation des Hydrazinhydrats in Hydrazin und Wasser ein; in wässriger Lösung scheint das Hydrat der Formel $N_2H_4, 2H_2O$ zu entsprechen. Das Hydrazinhydrat ist eine lichtbrechende, etwas schwer bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche unter 739·5 mm Druck bei 118·5° siedet. Es besitzt einen schwachen höchst eigenthümlichen Geruch, der durchaus nicht an Ammoniak erinnert. Der Geschmack ist laugenartig und hinterläßt auf der Zunge ein brennendes Gefühl. An der Luft zieht Hydrazinhy-

1) Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) 42. 1890 S. 521.

drat Wasser und Kohlensäure an. Mit Wasser und Alkohol mischt es sich in allen Verhältnissen, aber nicht mit Aether, Chloroform oder Benzol. Durch eine Mischung aus fester Kohlensäure und Aether kann man es zum Erstarren bringen; es schmilzt dann schon unter — 40° wieder. Die Dichte des Hydrats vom Siedepunkt 118·5 beträgt 1·0305 bei 21° C. Auf Lackmus und Curcuma wirkt Hydrazinhydrat wie ein Alkali. Es besitzt stark corrodirende Eigenschaften, z. B. greift es beim Kochen sogar Glas an. — Die Isolirung des Hydrazins oder Diamids ist mit großen Schwierigkeiten verbunden. Wird das Hydrat mit Baryt (BaO) im zugeschmolzenen Rohre auf 170° erhitzt, so tritt völlige Zerlegung ein und der Baryt bindet das Wasser. Beim Oeffnen des Rohres entweicht die freie Base als weißer Rauch von penetrantem charakteristischem Geruche. Somit ist das Diamid bei Sommertemperatur ein Gas. Mehr ist über die freie Base noch nicht bekannt. — Halogendiammoniumsalze erhält man, indem man das freie Hydrazinhydrat mit der betreffenden Halogenwasserstoffsäure neutralisirt oder die freien Halogene in eine alkalische Lösung des Hydrazinhydrats einleitet. Im letzteren Falle wird zuerst Hydrazin unter Stickstoffentwicklung zersetzt und das Halogen vereinigt sich mit dem frei werdenden Wasserstoff, worauf die entstandene Halogenwasserstoffsäure das unzersetzte Hydrazin bindet. Nach der ersten Reaktion entstehen vorwiegend Bihalogen-, nach der zweiten Monohalogendiammoniumsalze. Solche Salze sind: N_2H_4, 2HCl im Wasser leicht, in Alkohol kaum löslich; N_2H_4, 2HF, schmilzt bei 105° scheint unzersetzt flüchtig zu sein; N_2H_4, 2HBr, schmilzt bei 195°; N_2H_4, 2HJ, nicht in gewöhnlicher Weise darstellbar, sehr hygroscopisches Salz, bei 220° schmelzend. Ferner: N_2H_4HCl, nur durch Erhitzen des Bichlorids auf 160° darstellbar, lange bei 89° schmelzende Nadeln, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich; N_2H_4HBr aus Alkohol in großen Säulen krystallisirend, schmilzt bei 80°; N_2H_4HJ, lange farblose Prismen, bei 127° schmelzend und dann sehr lebhaft verpuffend. Besonders interessant ist ein Trihydrazinbijodhydrat $(N_2H_4)_3$, 2HJ welches man erhält, wenn man zu einer Auflösung von Hydrazinhydrat in wenig Alkohol nur so lange Jod zusetzt, bis eine reichliche Ausscheidung von weißen Krystallen eintritt. Das

Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in großen weißen Nadeln, die bei 90° schmelzen.

Bezüglich der Constitution des Hydrazinhydrats sind zwei in den folgenden Formeln ausgedrückte Auffassungen zulässig:

$$\begin{array}{c} N^{III}H_2 \\ | \\ N^{V}H_2(OH)H \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} N^{V}H_2H \\ \| \\ N^{V}H_2(OH) \end{array}$$

Keine von beiden entspricht jedoch allen bekannten Reaktionen des Hydrazins, so daß die Frage nach der Constitution des Hydrazinhydrats noch unbeantwortet bleiben muß.

Wie O. Löw[1]) nachgewiesen hat ist das Hydrazin übrigens ein Gift für die verschiedenartigsten Organismen (niedere Pflanzen, niedere Wasserthiere, Meerschweinchen, Kaninchen u. s. w.) und zwar ein solches allgemeinen Charakters.

Stickstoffwasserstoffsäure HN_3. — Auf der Naturforscherversammlung zu Bremen machte Th. Curtius Mittheilungen über eine neue von ihm entdeckte Verbindung zwischen Stickstoff und Wasserstoff, welche ein Gas ist und den Character einer Säure trägt. Ihre Constitution ist durch die Formel

$$H—N\begin{array}{l} / N \\ \quad \| \\ \backslash N \end{array}$$

wieder zu geben; sie ist als Stickstoffwasserstoffsäure oder Azoimid (azote Stickstoff; Imid ist der zweiwerthige Ammoniakrest NH) zu bezeichnen, während A. E. Tutton für sie den Namen hydrazoic acid vorschlägt, was einer Uebersetzung des deutschen Namens in's Englische gleichkommt. Curtius hat dann weitere Mittheilungen über seine hochbedeutsame Entdeckung gemacht, zum Theil in Gemeinschaft mit R. Radenhausen, und ebenso hat sich D. Mendelejeff an der Besprechung über die neue Verbindung betheiligt.[2]) Wir geben im Folgenden die wichtigsten Einzelheiten dieser Arbeiten wieder.

---

1) Berl. Ber. 23. 1890. S. 3203.

2) Chemik. Ztg. 14. 1890. S. 1328. — Nature 42. 1890. p. 615. — Berl. Ber. 23. 1890 S. 3023. 3464. — Journ. f. prakt. Chemie N. F. 43. 1891. S. 207.

Die Stickstoffwasserstoffsäure entsteht unter geeigneten Bedingungen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamid unter Wasserabspaltung. Man geht am besten vom Hippurylhydrazin $C_6H_5CONHCH_2CONHNH_2$ aus und verwandelt dasselbe in Nitrosamin, saugt letzteres ab, löst es nach gutem Auswaschen in ganz verdünnter Natronlauge und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Die alkalische Lösung bringt man in einen Kolben mit Tropftrichter und absteigendem Kühler, hält die Lösung im Sieden und läßt langsam Schwefelsäure zutropfen. Die Stickstoffwasserstoffsäure destillirt mit Wasserdämpfen ab. Das Destillat läßt man direct in neutrale Silbernitratlösung einfließen und unterbricht die Arbeit, sobald keine Fällung von Stickstoffsilber mehr stattfindet. Das Silbersalz wird abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen, worauf man es bei 60 bis 70° trocknet. Man zersetzt hierauf das Silbersalz mit verdünnter Schwefelsäure (1:8), verwandelt die abgeschiedene Säure nochmals in das Silbersalz und zerlegt letzteres und destillirt schließlich die Säure ab. Man erhält eine 27procentige Lösung der Stickstoffwasserstoffsäure, welche schwerer als Wasser ist und einen unerträglichen Geruch besitzt. Eine weitere Concentration der Lösung war zunächst wegen der Explosionsgefahr nicht möglich; erst später gelang es, auch das reine Azoimid zu gewinnen.

Der Chemismus der ganzen Arbeit wird durch die folgenden Angaben klar. Läßt man Hippursäureester (z. B. den des Aethyls) und Hydrazinhydrat aufeinander einwirken, so entsteht Hippurylhydrazin und Alkohol

$$(1)\ CH_2\begin{matrix}-NHCOC_6H_5\\-COOC_2H_5\end{matrix} + N_2H_4 = CH_2\begin{matrix}-NHCOC_6H_5\\-CONHNH_2\end{matrix} + C_2H_5OH$$

Hippursäure leitet sich ab von der Amidoessigsäure oder dem Glycocoll CH_2NH_2COOH und dem Benzonsäurerest oder Benzoyl $(C_6H_5CO)^I$; sie ist als Benzoylglycocoll aufzufassen: $CH_2NH(C_6H_5CO)COOH$). Wird Hippurylhydrazin in viel warmem Wasser unter Zugabe von salpetrigsaurem Natrium aufgelöst, hierauf die Lösung auf 0° abgekühlt und ein Ueberschuß von Essigsäure zugesetzt, so scheiden sich farblose, bei 98°

schmelzende Nadeln von Nitrosohippurylhydrazin (dem gewünschten Nitrosamin) ab:

$$(2)\ CH_2NH(C_6H_5CO)CO(NHNH_2) + HNO_2 = CH_2NH(C_6H_5CO)CO\left(N\begin{matrix}NO\\NH_2\end{matrix}\right) + H_2O$$

Wird nun endlich das Nitrosamin in der schon beschriebenen Weise mit Natronlauge (oder auch mit Säuren) gekocht, so wird Hippursäure regenerirt und Stickstoffwasserstoffsäure abgespalten:

$$(3)\ CH_2NH(C_6H_5CO)CO\left(N\begin{matrix}NO\\NH_2\end{matrix}\right) = CH_2NH(C_6H_5CO)COOH + HN_3$$

Die Stickstoffwasserstoffsäure ist ein Gas von höchst eigenthümlichem furchtbar stechendem Geruch; selbst in verdünntem Zustande erzeugt das Gas Schwindel und Kopfschmerz unter gleichzeitigem Auftreten einer heftigen Entzündung der Nasenschleimhaut. Die wässrige Lösung der Säure erzeugt auf der Haut schmerzhafte Aetzungen. In ihren Eigenschaften ist die Stickstoffwasserstoffsäure durchaus dem Chlorwasserstoff vergleichbar, also eine starke einbasische Säure. Das Gas wird vom Wasser lebhaft absorbirt; die Lösung riecht dem Gase gleich und stößt das letztere fortgesetzt aus. Mit Ammoniak entstehen dicke Nebel von Stickstoffammonium $N_3(NH_4)$. Eine siebenprocentige Lösung von HN_3 wird durch Eisen, Zink, Kupfer, Aluminium und Magnesium unter heftiger Wasserstoffentwicklung zersetzt, wobei sich die Metalle lösen; concentrirte Säure scheint auch Gold und Silber anzugreifen. Die beim Lösen der Metalle in der Säure entstehenden Stickstoffmetalle gleichen den Chloriden; die Säure wird durch Silber- und Mercuronitrat auch in verdünnter salpetersaurer Lösung quantitativ gefällt, nämlich als N_3Ag und $(N_3)_2Hg_2$. Die Säure besitzt schwach reducirende Eigenschaften, so daß beim Erwärmen von Metallsalzlösungen mit der Säure oft neben Stickstoffmetall, welches gelöst bleibt, sich schwer lösliche Oxydulverbindungen des Metalls ausscheiden. Verdünnte Schwefelsäure zerlegt die Lösungen sämmtlicher Stickstoffmetalle unter Abscheidung von HN_3, während die Säure durch concentrirte Schwefelsäure vollständig zerstört wird. Von den Halogenwasserstoffsäuren unterscheidet sich Azo-

imid nur durch seine höchst explosiblen Eigenschaften; auch die Stickstoffmetalle explodiren bei Schlag oder Stoß mit furchtbarster Heftigkeit, wovon nur die schwächer explosiblen Stickstoffalkali- und -erdalkalimetalle ausgenommen sind. Im Einzelnen wurden die folgenden Salze der Stickstoffwasserstoffsäure untersucht: Stickstoffbaryum $(N_3)_2Ba$, wasserfreie glänzende Krystalle von neutraler Reaction und im Wasser löslich; Stickstoffsilber N_3Ag, winzige gegen 250° schmelzende, höchst explosible Prismen, die in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in concentrirten Mineralsäuren und in Ammoniak löslich, sowie licht- und luftbeständig sind; Stickstoffquecksilberoxydul $(N_3)_2Hg_2$, weiße krystallinische Substanz, die im Wasser unlöslich ist, leicht explodirt und sich mit Ammoniak wie Kalomel schwärzt; Stickstoffkupferoxydul $(N_3)_2Cu_2$ und Stickstoffeisenoxydul $(N_3)_2Fe$, unlösliche, rothe, krystallinische Niederschläge, welche sehr explosibel sind; Stickstoffnatrium N_3Na und Stickstoffammonium $N_3(NH_4)$ leicht lösliche, gut krystallisirende (jedoch nicht regulär) Salze; das Ammonsalz verflüchtigt sich bei gegen 100° unter Zersetzung.

Die reine wasserfreie Stickstoffwasserstoffsäure, welche man durch fortgesetztes Fraktioniren der Lösung unter Benutzung stets der ersten Fraktionen und endlich Trocknung mit $CaCl_2$ erhält, bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei 37° unzersetzt siedet. Sie ist mit Wasser und Alkohol mischbar und besitzt den schon erwähnten unerträglichen Geruch noch intensiver als die Lösung. Sie ist furchtbar explosibel: Berührung mit einem heißen Körper, mitunter schon die Zimmertemperatur führt eine Explosion von beispielloser Heftigkeit unter glänzend blauer Lichterscheinung herbei. Die Säure ist etwas stärker als reine Essigsäure.

Curtius spricht auf Grund seiner Untersuchungen die Hoffnung aus, daß es gelingen werde, die Ammoniakreste $(NH_2)^I$ und $(NH)^{II}$ fortgesetzt aneinander zu lagern, wie man dies mit organischen Radicalen schon im Stande ist. Damit begönne für die Chemie der Stickstoffverbindungen eine neue Zeit.

Arsen.

Arsen. — Wird Arsendampf in einer neutralen Gasatmosphäre condensirt, so erhält man, wie Hittorf und Berzelius nachgewiesen haben, krystallisirtes Arsen an der heißesten Stelle, wo noch Verdichtung der Dämpfe stattfindet, schwarzes amorphes Arsen etwas weiter hiervon entfernt, endlich im kältesten Theile ein graues Pulver. Letzteres ist weit leichter oxydirbar als das krystallisirte oder amorphe Arsen. Bettendorff wies nach, daß das krystallinische Arsen D = 5·7, das amorphe und der Staub aber D = 4·7 besitzen. Beim Erhitzen auf 360° geht das amorphe Arsen in krystallinisches über. Das amorphe Arsen erhält man nach R. Engel[1]) auch auf nassem Wege, nämlich bei Reduction von arseniger Säure durch Zinnchlorür, Kupfer oder dgl. m. Es bildet in diesem Falle ein dunkelbraunes bis schwarzes Pulver. Graues und schwarzes amorphes Arsen sind identisch; die leichtere Angreifbarkeit des grauen durch Salpetersäure ist durch die feinere Vertheilung desselben bedingt. Amorphes Arsen sublimirt zwischen 280 und 310°, wobei es sich theilweise in krystallisirtes verwandelt. Letzteres ist noch bei 360° nicht sublimirbar. A. Geuther[2]) hat sodann darauf hingewiesen, daß schon Bettendorff neben der amorphen und der krystallinischen Modification des Arsens eine dritte angenommen hat, welche ein gelbes, alsbald grau werdendes Pulver bildet. Weiter weist er nach, daß man auf nassem Wege ein zweites amorphes Arsen erhalten kann, nämlich indem man 3 Aequivalente Phosphortrichlorid mit 2 Aeq. Arsentrichlorid mischt und das Ganze im Wasser löst, hierauf aber einkocht. Das so erhaltene Arsen sieht braunschwarz aus, besitzt aber nur D = 3·7002 bis 3·71; vielleicht ist es eine dichtere Form der gelben Modification. Was die Beständigkeit verschiedener Arsenmodificationen in Luft anlangt, so ist das amorphe widerstandsfähig, das krystallisirte bedeckt sich aber in Luft mit einem (wie Berzelius angab) Suboxyd, wodurch es seine Stahlfarbe verliert und mattschwarz wird. Anfänglich geschieht die Sauerstoffaufnahme rasch, später lang-

---

1) Compt. rend. 96. 1883 p. 497. 1314. — Bull. Soc. Chim. (N. S.) 50. 1888 p. 194.

2) Lieb. Ann. 240. 1887 S. 208.

sam. Geuther stellt fest, daß hierbei jedoch kein Suboxyd, sondern Arsentrioxyd entsteht; die Schwarzfärbung ist nur eine Folge der durch oberflächliche Oxydation zerstörten krystallinischen Structur. Engel hält übrigens die Angaben Geuther's bezüglich einer amorphen Arsenmodification mit D = 3·7 für unrichtig.

J. Mensching und V. Meyer[1]) studirten die Dampfdichte des Arsens bei hohen Temperaturen. Bei Rothgluth betrug dieselbe 10·33—10·47 statt der für As_4 berechneten Zahl 10·36. Bei beginnender Gelbgluth ergab sich die Zahl 9·67, bei heller Gelbgluth 9·27—9·31, bei ungefähr 1325° 7·61 und bei Weißgluth (1437°) 6·53. Mithin erleiden die Arsenmoleküle bei Gelb- und Weißgluth Dissociation, ja es ist wahrscheinlich, daß bei noch höheren Temperaturen sich Werthe ergeben würden, welche für die Molekularformel As_2 stimmen würden.

Bekanntlich kommen arsenhaltige Farben noch mitunter bei Tapeten, Möbelstoffen u. s. w. zur Verwendung. A. W. Stokes[2]) fand namentlich Terracottaroth und Grünlichbraun arsenhaltig. Es können durch solche Materialien Arsenvergiftungen herbeigeführt werden. Nach P. Spallanzani und R. Zappa bewirkt Arsen in mäßigen Dosen dem Körper zugeführt Vermehrung des Körpergewichts und verstärkte Fettablagerung; das Arsen setzt den organischen Consum herab. Die Absorbirung scheint durch Arsen nicht beeinflußt zu werden. Das Arsen geht in alle Theile des Körpers über, aber nicht gleichmäßig, am meisten in die Leber; es wird bei vorsichtiger Steigerung der Dosen unter Umständen vertragen und nach Aufhebung des Arsengenusses innerhalb einer längeren Zeit völlig mit dem Urin abgeführt. Häufig wirkt es aber auch giftig und führt den Tod des Versuchsthiers herbei. Für den Menschen ist die bei dauerndem Genusse vermuthlich unschädliche Dosis Arsentrioxyd 0·02 g. Dies zu Grunde gelegt, ergab sich, daß das Fleisch von mit Arsen gefütterten, ja hieran gestorbenen Thieren als unschädlich für die menschliche Ernährung bezeichnet werden kann.[3])

1) Lieb. Ann. 240. 1887 S. 323.
2) Chem. News 58. 1888 p. 189.
3) Chem. Centralbl. (3) 18. 1887 S. 1229.

Arsenwasserstoff. — Die gewöhnliche Darstellung von Arsenwasserstoff geht vom Arsenzink aus und läßt auf dasselbe reine Schwefelsäure einwirken: $As_2Zn_3 + 3H_2SO_4 = 2AsH_3 + 3ZnSO_4$. Ein Gemisch aus Wasserstoff mit etwas Arsenwasserstoff erhält man beim Einführen von Arsentrioxyd in einen Wasserstoffentwickler. A. Cavazzi erhielt ein solches Gemisch mit über 70 Vol.-Proc. H_3As, als er Zink auf saure Lösungen von arseniger Säure einwirken ließ[1]); bis zu 86 Vol.-Proc. H_3As hielt das Gas, welches bei Zersetzung einer in starkem Ueberschuß gehaltenen gesättigten Lösung von Arsentrioxyd durch Natriumamalgam (50 ccm Quecksilber mit bis 4 g Natrium) entstand. Auch durch Aluminium war aus verdünnten Lösungen von As_2O_3 in Kalilauge stark arsenhaltiger Wasserstoff zu erhalten, während As_2S_2 bei der gleichen Reaktion weder Arsen noch Schwefel abgab. O. Brunn hat die chemischen Reactionen des Arsenwasserstoffs studirt.[2]) Arsen- und Schwefelwasserstoff im trocknen luftfreien Zustande wirken nicht auf einander ein; sobald man jedoch Luft zuläßt, scheidet sich Schwefelarsen aus. Je nach der Menge der Luft wird der Arsenwasserstoff zu festem Arsenwasserstoff umgewandelt oder zu Arsen und Wasser oxydirt. Erst die bei der Oxydation entstehenden Produkte setzen sich mit Schwefelwasserstoff um. Auch in der Wärme wirken H_3As und H_2S erst in Folge einer Zersetzung des Arsenwasserstoffs aufeinander; von 230° an zerfällt nämlich letzterer in Arsen und Wasserstoff, und erst von dieser Temperatur ab scheidet ein luftfreies Gemisch beider Gase Schwefelarsen ab. Das Arsen erwies sich schon bei 230° sublimirbar. Trocknes Jod wirkt auf Arsenwasserstoff in der Weise ein, daß Arsenjodür gebildet wird (Schwefelwasserstoff wird durch trocknes Jod nicht verändert, vergl. d. Jahrb. S. 253 den Bericht über die Arbeit von Jacobsen), und zwar erfolgt die Reaktion quantitativ.

Arsenhalogenverbindungen. — Läßt man Chlor auf Arsen einwirken, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, welche noch Chlor gelöst enthält; um letzteres zu beseitigen, destillirt man über Arsenpulver und erhält so reines Arsentrichlo-

1) Chem. Centralbl. (3) 18. 1887 S. 1097.
2) Berl. Ber. 21. 1888 S. 2546. — 22. 1889 S. 3202.

rid $AsCl_3$. Dieses reine Trichlorid erstarrt nach Besson[1]) schon bei — 18° zu perlmutterweißen Nadeln. Verwendet man aber bei 0° mit Chlor gesättigtes Arsentrichlorid, so liegt der Erstarrungspunkt erst bei — 30°. Bei — 30° absorbirt das Trichlorid so viel Chlor, daß sein Volumen sich auf das 3—4 fache vermehrt, und gefriert nunmehr erst bei — 60°. Gleichwohl wird das Chlor nur gelöst, nicht gebunden. Arsentrichlorid absorbirt auch Ammoniak, anfangs mit großer Begier, später nur langsam, wobei eine feste gelblich weiße Substanz entsteht. Diese ist aber eine chemische Verbindung $AsCl_3$, $4NH_3$. Auch Arsentribromid, ein krystallinischer Körper, nimmt Ammoniak auf, ohne sich äußerlich beträchtlich zu verändern, die entstandene Verbindung besitzt die Formel $AsBr_3$, $3NH_3$. Das Arsentrijodid liefert den flüssigen Körper AsJ_3, $4NH_3$, der von 50° anfängt sich zu zersetzen, auch durch Wasser zerlegt wird, und bei 0° die Verbindung AsJ_3, $12NH_3$. Das Arsentrifluorid endlich bildet die pulvrige weiße Verbindung $2AsF_3$, $5NH_3$, welche durch Wasser zersetzt wird. — Die Darstellung eines Arsenpentajodids AsJ_5 ist B. E. Sloan[2]) gelungen. Er ließ Jod und Arsen in Kohlensäureatmosphäre im zugeschmolzenen Rohre 1 ½ Stunden lang der Temperatur von 150° C ausgesetzt. Hierbei entstand eine braune krystallinische Masse, welche bei 70° schmolz und in Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. Löslichkeit von verschiedenen Graden zeigte. An feuchter Luft trat alsbald Zersetzung ein. Die Dichte ergab sich zu ungefähr 4. Die Substanz besaß die der Formel AsJ_5 entsprechende Zusammensetzung, wenn sie auch nicht rein war. — Das Arsentrifluorid entsteht nach H. Moissan (vergl. Jahrb. 24. 1888. S. 264) bei directer Vereinigung von Arsen und Fluor, leichter aber noch, wenn man Arsentrioxyd mit reinem Fluorwasserstoff im verflüssigten Zustande in Berührung bringt[3]), am besten nach der etwas modificirten Methode von Dumas, bei welcher man Arsentrioxyd und reines Fluorcalcium zu gleichen Theilen mischt und dann in reine Schwefelsäure einträgt. Man destillirt schließlich ab und erhält eine farblose, an der Luft stark rau-

1) Compt. rend. 109. 1889 p. 940. — 110. 1890. p. 1258.
2) Chem. News 46. 1882 p. 194.
3) Ann. Chim. Phys. (6) 19. 1890 p. 280.

chende Flüssigkeit, welche bei 63° (750 mm Druck) siedet und D = 2·73 besitzt. Es erstarrt das Arsentrifluorid bei — 8,5° krystallinisch. Bei Rothgluth zersetzt sich das Trifluorid und greift hierbei Glas an: $4AsF_3 + 3SiO_2 = 3SiF_4 + 2As_2O_3$. Ebenso setzt es sich, zum Theil unter heftiger Reaction, mit Metalloidchloriden um, z. B. $AsF_3 + PCl_3 = AsCl_3 + PF_3$. — Endlich berichtet R. Schneider über Arsenjodschwefelverbindungen,[1]) zunächst über ein Arsenjodosulfuret AsJ_3, As_2S_3, welches nach der Gleichung $3As_2S_3 + 6J = 2(AsJ_3, As_2S_3)$ entsteht (beim Erhitzen unter Luftabschluß) und eine amorphe glasige Masse von rubinrother bis rothbrauner Farbe bildet. Etwas über 100° schmilzt sie; beim Sieden erfährt sie theilweise Zersetzung. In Lösungsmitteln ist sie unlöslich. Ferner gelang es, ein Arsenjodidschwefelhexajodid $2AsJ_3, SJ_6$ herzustellen, eine krystallinisch großblättrige harte und spröde Masse von schwarzgrauer Farbe, die bei 72° schmilzt und in der Luft in kurzer Zeit alles Jod abgiebt. Endlich wurde ein Arsenoxyjodosulfuret von der Formel $2As_2S_3, 3(AsJ_3, As_2O_3)$ gewonnen, ein blaßgelbes, luftbeständiges Pulver, welches nicht ohne Zersetzung erhitzt werden kann.

Schwefelarsen. — Es ist eine bekannte Thatsache, daß eine wässrige Lösung von Arsentrioxyd durch Schwefelwasserstoff nicht oder nicht vollständig gefällt wird, diese Fällung aus der mit H_2S gesättigten gelben Lösung aber sofort eintritt, sobald man mit Salzsäure ansäuert. H. Schulze[2]) hat nun den Nachweis geführt, daß eine wässrige Lösung von Arsentrioxyd durch Schwefelwasserstoff in eine wässrige Lösung von Arsentrisulfid verwandelt wird, welche zwar nicht ganz klar ist, aber kein As_2O_3 mehr enthält. Dieselbe besitzt eine rothgelbe Farbe und hat eine hohe Färbekraft. Von dem Arsensulfür dialysirt keine Spur, so daß wir es hier mit Arsentrisulfid im colloidalen Zustande zu thun haben. Durch langes Stehen oder Erwärmen ändern sich die Lösungen fast gar nicht; nur geringe Schwefelarsenabscheidung findet statt. Durch Kohle werden die Lösungen nicht entfärbt,

1) Journ. f. prakt. Ch. (N. F.) 34. 1886 S. 505. — 36. 1887 S. 498.

2) Ebendas. 25. 1882 S. 431.

aber freie Säuren wie lösliche Salze bewirken die Abscheidung von As_2S_3. Die Fällungsenergie verschiedener Stoffe ist aber eine sehr verschiedene. Je stärker z. B. die anorganische Säure, desto energischer fällend wirken sie; Alkalisalze fällen nur schwach, solche zweiwerthiger Metalle stärker, Eisen-, Chrom- und Aluminiumoxydsalze am besten. — A. Geuther hat sich mit Untersuchung der Eigenschaften von Realgar As_2S_2 beschäftigt und constatirt, daß es ein Subsulfid ist.[1] Wird es in feiner Pulverform mit überschüssiger Natriumsulfidlösung im verschlossenen Rohre auf 100° erhitzt, so entsteht eine Lösung von sulfoarsensaurem Natrium und ein braunes unlösliches Pulver. Letzteres wurde noch mehrfach in gleicher Weise behandelt, bis es schließlich von Schwefel befreit war: es bestand der Rückstand dann aus reinem Arsen. Die Reaktion läßt sich wie folgt formuliren:

$$5As_2S_2 + 6Na_2S = 6As + 4Na_3AsS_4.$$

Dieses Natriumsulfarsenat krystallisirte übrigens mit $8H_2O$, nicht wie gewöhnlich angenommen wird mit $15H_2O$. Läßt man in gleicher Weise, wie oben geschildert, Natronhydrat auf Realgar einwirken, so entsteht das neutrale Natriumsalz einer Oxysulfoarsensäure, nämlich $3Na_2O, As_2O_2S_3 + 24H_2O$; neben Arsen. Eine große Anzahl solcher Oxysulfoarsenate hat K. Preis[2]) dargestellt, indem er in erwärmte Lösung von Schwefelnatrium Arsentrioxyd eintrug ($7As_2O_3$ auf $2Na_2S$) und zum Sieden erhitzte, hierauf aber kochend heiß filtrirte. Das Filtrat erstarrte zu einem Krystallbrei, aus dem neben arsensaurem Natron 4 verschiedene Oxysulfoarsenate isolirt werden konnten: $Na_3AsSO_3 + 12H_2O$, $Na_2HAsO_3 + 8H_2O$, $Na_3AsS_2O_3 + 10H_2O$ und $Na_{12}As_4S_5O_{11} + 48H_2O$. Ebenso stellte er in etwas anderer Weise das granatroth gefärbte sogenannte trisulfarsensaure Natrium her, welchem Nilson die Formel $Na_2O, 2As_2S_3 + 7H_2O$ gegeben hatte, glaubt aber, daß dem Salze vielmehr die Formel $4Na_2O, 6As_2S_2, 3As_2S_4O + 30H_2O$ zukommt. Endlich constatirte er, daß Natriumsulfoarsenat mit Metallsalzen Metallsulfide liefert, wenn die Metallsalze, dagegen Metallsulfarsenate, wenn es selbst im Ueberschuß vor-

1) Lieb. Ann. 240. 1887. S. 221.
2) Ebendas. 257. 1890 S. 178.

handen ist. — Die gewöhnliche Annahme ist, daß bei Fällung von Arsensäure mit Schwefelwasserstoff erst Reduction zu arseniger Säure, dann Fällung von Arsentrisulfid stattfindet: $2K_3AsO_4 + 2H_2S + 6HCl = 6KCl + 2H_3AsO_3 + S_2 + 2H_2O$; $2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6H_2O$. L. W. Mac Cay säuerte Kaliumarsenat stark mit Salzsäure an, sättigte mit Schwefelwasserstoff und erhitzte nun in einer dicht verschlossenen Flasche eine Stunde lang auf 100°. Es war alsdann nur noch Arsenpentasulfid vorhanden,[1]) so daß die folgende Gleichung gelten würde: $2H_3AsO_4 + 5H_2S = As_2S_5 + 5H_2O$. Der gelbe Niederschlag gab an Schwefelkohlenstoff nichts ab und löste sich in starkem Salmiakgeist ohne Schwefelabscheidung. Diese Lösung färbte Silbernitrat nicht. Wurde die Mischung mit Silbernitratlösung vorsichtig mit Salpetersäure neutralisirt, so schied sich arsensaures Silber ab. Weiter hat Mac Cay auch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure in der Kälte studirt, für den Fall, daß weniger Schwefelwasserstoff vorhanden ist, als zur Fällung ausreicht. Es wurde Kaliumarsenatlösung mit Schwefelsäure angesäuert und mit nicht ausreichender Menge von Schwefelwasserstoffwasser versetzt, hierauf das Ganze in einer gut verstöpselten Flasche, die bis zum Kork gefüllt war, an einem dunklen kühlen Orte elf Stunden lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hatte die Flüssigkeit allen Gehalt an H_2S verloren und gab auf Zusatz von Schwefelwasserstoff nahezu keine Ausfällung. Wurde das Filtrat aber mit Schwefelsäure gekocht, so schied sich Schwefel ab, und jetzt ergab Schwefelwasserstoff eine starke Fällung von Arsentrisulfid. Wahrscheinlich enthielt die Flüssigkeit freie Sulfoxyarsensäure H_3AsSO_3. Die Bildung dieser Säure beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch saure Arsenatlösungen ist vielleicht die Ursache der hierbei auftretenden, eigenthümlichen Erscheinung, daß die Fällung so lange verzögert wird. — B. Brauner und Th. Tomitschek haben festgestellt[2]), daß bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine wässrige Lösung von Arsensäure oder eine salzsaure Lösung von Arsenaten um so

1) Chem. News 54. 1886 p. 287. — 56. 1888 p. 54
2) Chemik. Ztg. 12. 1888. Rep. S. 117.

mehr Arsenpentasulfid abgeschieden wird, je niedriger die Temperatur, je mehr Schwefelwasserstoff und je mehr Salzsäure vorhanden ist. Niemals kann ausschließlich Trisulfid, wohl aber unter Umständen nur Pentasulfid erhalten werden. Bei schnellem Schwefelwasserstoffstrome, Gegenwart von freier Salzsäure und Erwärmung fällt nur As_2S_5 aus. Freie Arsensäure (namentlich bei Gegenwart von Salmiak) wird leichter reducirt als eine saure Arsenlösung; das etwa ausfallende As_2S_3 ist das Produkt dieser Nebenreaction bei langsamem Schwefelwasserstoffstrom.

Arsentrioxyd. — Die amorphe arsenige Säure, das weiße Arsenglas des Handels, entsteht bei fortgesetztem Erhitzen des krystallinischen Arsenmehls bis nahe zum Verflüchtigungspunkt. Wird sie längere Zeit aufbewahrt, so geht sie bekanntlich in die sog. porcellanartige Modification über, welche weiß und undurchsichtig, dabei nicht mehr hart und spröde, sondern weich und mürbe ist. Sie besteht aus krystallisirtem Arsentrioxyd. Die Erklärung für diesen Uebergang hat C. Winkler gegeben.[1]) Das Arsenglas ist thatsächlich völlig amorph, befindet sich aber in einem eigenthümlichen Spannungszustande. Erhitzt man es, so verschwindet die Spannung, aber durch die ganze Masse verbreitet sich eine rasch fortschreitende Trübung. Dieselbe rührt aber nicht vom Krystallinischwerden her und kann durch Steigerung der Hitze bis nahe zum Erweichen des Arsenglases aufgehoben werden. Das Trübwerden des Arsenglases beim Lagern geht von den Stellen aus, zu welchen die Luft Zutritt hat. Und zwar ist es nicht die Luft als solche, sondern ihr Gehalt an Wasserdampf, welcher das Trübewerden herbeiführt. Im luftleeren Raume erleidet Arsenglas keine Veränderung, ebenso nicht in trockner Luft oder Kohlensäure, wie in trocknem Wasserstoff. Schon sehr geringe Mengen Wasserdampf genügen aber zur Umwandlung des glasigen in das porcellanartige Arsentrioxyd. Dabei tritt eine geringe Gewichtsvermehrung ein, wohl weil die lockere porcellanartige Form geneigter ist, hygroskopisches Wasser aufzunehmen. Die Dichte der beiden Arsentrioxyde ergab sich bei 12·5° wie folgt:

---

1) Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 31. 1885. S. 247.

	unter Wasser	unter Petroleum
Arsenglas	3·7165	3·6815
Porcellanartiges A_2O_3	3·6283	3·6461

Die letzte Bestimmung ist die richtigere, da in Wasser wegen der wenn auch schwachen Löslichkeit des Arsentrioxyds Fehler nicht auszuschließen sind. Die Löslichkeit des Arsentrioxyds in Wasser ist überhaupt bisher nicht richtig ermittelt worden. Es ist zunächst hervorzuheben, daß Arsenglas beim Lösen theilweise in die krystallisirte Modification übergeht. Das hat zur Folge, daß — während erst ungefähr 6 Stunden lang mit Arsenglas in Berührung belassenes Wasser mehr und mehr davon auflöst — später die Lösung an Concentration abnimmt wegen Abscheidung von Octaëdern des Arsentrioxyds. Porcellanartige arsenige Säure zeigt dagegen gleichmäßige Löslichkeit bis zur Sättigung der Lösung. Als Maximalwerthe können die Zahlen 3·7 für Arsenglas und 1·7 für krystallinische arsenige Säure gelten, beide auf 100 Thl. Wasser von gewöhnlicher Temperatur bezogen. Aus den genannten Erscheinungen bei dem Lösen von As_2O_3 erklärt sich nun das Trübewerden des Arsenglases wie folgt: zuerst schlägt sich oberflächlich Wasser auf dem Arsenglas nieder und löst etwas davon; dies wandelt sich in krystallinische arsenige Säure um, welche auskrystallisirt; das Wasser dringt tiefer und der gleiche Vorgang wiederholt sich, bis das Glas völlig krystallinisch geworden ist. Beim Aufbewahren unter Wasser läßt sich diese Umwandlung beobachten; es treten hierbei deutliche Octaëder, selbst Krystalldrusen auf, ohne daß allerdings das Stück porcellanartig wird. Auch unter Alkohol bedeckt sich das Arsenglas mit einer dichten Krystallkruste; dasselbe gilt für Aether oder Schwefelkohlenstoff. — Was endlich die Löslichkeit in siedendem Wasser anlangt, so ist dieselbe beträchtlich größer als in kaltem. Nach Winkler lösen sich bei 3stündigem Kochen mit Wasser ungefähr 11·46 Thl. glasige und 10·14 Thl. porcellanartige arsenige Säure in 100 Thl. Wasser. Wie es scheint, geht hierbei das glasige in das krystallinische Arsentrioxyd über. — Auch K. Chodounsky[1]) hat sich mit der Löslichkeit des Arsentrioxyds beschäftigt. Er fand, daß bei 18·5° in 100 Thl.

1) Chem. Centralbl. 60. 1. 1889 S. 569.

einer wässrigen Lösung 0·8507 g As_2O_3, in 100 ccm einer Lösung mit 1·3195 g HCl 1·1513 g As_2O_3, in 100 ccm einer Lösung mit 6·09 g HCl 1·2724 g As_2O_3 und in 100 ccm einer Salzsäure 1·4529 g As_2O_3, von krystallisirtem Trioxyd ausgehend, enthalten waren. Die gesteigerte Löslichkeit in saurem Wasser ist auf eine gewisse Verwandtschaft des Trioxyds zu Säuren zurückzuführen. In der That will R. H. Adie[1]) Verbindungen von Arsen- und Schwefeltrioxyd nach der Formel As_2O_3, xSO_3 erhalten haben, die bei Wechselwirkung zwischen Arsentrioxyd und Schwefelsäure entstehen. x kann gleich 1, 2, 4 und 8 sein. Die Verbindungen werden durch Wasser wie durch Hitze zersetzt. Interessant ist auch die von A. Joly[2]) beobachtete Arsentrioxyd-Arsenpentoxydverbindung, welche zuweilen bei Oxydation von arseniger mit Salpetersäure entsteht. Man erhält dabei mitunter ein saures, noch reducirend wirkendes Liquidum, welches bei Concentration kleine nadelförmige Krystalle von der Formel $3As_2O_3, 2As_2O_5 + 3H_2O$ absetzt. Am reichlichsten entsteht die Verbindung, wenn man 100 g As_2O_3 mit 25—30 ccm conc. Salpetersäure erhitzt. Mit Wasser zersetzt sich die Verbindung zu arseniger und Arsensäure. Man kann übrigens auch Körper wie $2As_2O_3, As_2O_5 + H_2O$ und $As_2O_3, As_2O_5 + H_2O$ herstellen, je nach den Mengenverhältnissen. — Endlich ist der Verbindungen des Arsentrioxyds mit Halogenalkalimetallen zu gedenken, wie sie von H. Schiff und R. Sestini, von F. Rüdorff u. A. hergestellt worden sind.[3]) Man erhält z. B. Verbindungen von Arsentrioxyd mit Jodkalium beim Vermischen von 20 proc. Kaliumarsenit- und Jodkaliumlösungen, ferner bei Wechselwirkung zwischen Jod und arsenigsaurem Kalium oder zwischen Arsentrioxyd und Jodkalium. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist $2KJ, 4As_2O_3$ oder $2KJ, 4As_2O_3 + H_2O$. Sie lösen sich in 40 Thl. kaltem oder 20 Thl. heißem Wasser; die Lösungen reagiren schwach sauer; Säuren wirken zersetzend. Das Wasser entweicht erst bei 220°; bei 330° tritt Zersetzung

1) Chem. News 59. 1889 p. 58.
2) Journ. f. prakt. Ch. (N. F.) 31. 1885 S. 432.
3) Lieb. Ann. 228. 1885 S. 72. — Berl. Ber. 18. 1885 S. 1441; 19. 1886 S. 2668; 21. 1888 S. 3051.

ein. Die Chlorkaliumarsentrioxydverbindung scheidet sich als krystallinisches Pulver aus, wenn man Chlorkalium (10 g) und Kaliumarsenit (50 g) in warmem Wasser (200 ccm) auflöst und das Ganze sich abkühlen läßt. Es entsteht die Verbindung $2KCl, 2As_2O_3 + H_2O$. Auch die Bromkaliumverbindung $KBr, 2As_2O_3$, die Jodammoniumverbindung $NH_4J, 2As_2O_3$ und die Verbindung NH_4Cl, As_2O_3 wurden erhalten. Neuerdings gelang es auch entsprechende Natriumverbindungen herzustellen, nämlich $NaBr, 2As_2O_3$ und $NaJ, 2As_2O_3$. Die Constitution aller dieser Verbindungen ist noch nicht aufgeklärt.

Arsensäure. — Ueber die technische Darstellung der Arsensäure berichtet P. Schoop[1]). Man benutzt ausschließlich als Ausgangsmaterial Arsentrioxyd und oxydirt dasselbe mit Hülfe von Salpetersäure. Hierbei wird letztere in der Hauptsache zum Trioxyd reducirt:

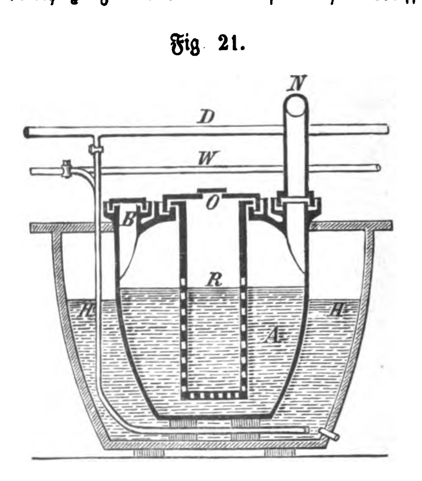
$$As_2O_3 + 2HNO_3 + 2H_2O = 2H_3AsO_4 + N_2O_3$$

Das Stickstofftrioxyd wird in gekühlten Vorlagen verdichtet und könnte, zu Salpetersäure zurückverwandelt, von neuem als Oxydationsmittel Verwendung finden. Doch finden nebenher auch Reductionen der Salpetersäure bis zum Stickoxydul, welches nicht von neuem in Salpetersäure verwandelt werden kann, und sonstige Verluste statt, so daß ein gewisser Theil der Säure immer ersetzt werden muß. Was nun die Einrichtung einer Arsensäurefabrik anlangt, so besteht dieselbe aus 6 Entwicklern mit 5 Vorlagen, aus deren letzter die Dämpfe in eine Reihe von 60 thönernen Condensationstöpfen entweichen. Aus dem letzten gelangen die Abgase in die Esse. Weiter stehen die Entwickler mit einer Neutralisir- und einer Eindampfspfanne in Verbindung. Der sogenannte Entwickler ist in Fig. 21 dargestellt; er dient zur Oxydation des Arsentrioxyds und hat seinen Namen davon, daß hier sich die nitrosen Gase entwickeln. Er besteht aus dem 300 Lit. fassenden Thongefäße A. Dasselbe hat drei Oeffnungen mit Deckeln, die hydraulischen Verschluß besitzen. Durch die mittlere Oeffnung wird der im unteren Theile gelochte Thoncylinder R eingehängt, während die kleine Oeffnung O des zugehörigen Deckels das Einfüllen der arsenigen Säure ermöglicht. Durch B wird die Salpetersäure ein-

1) Dingl. p. Journ. 259. 1886 S. 327.

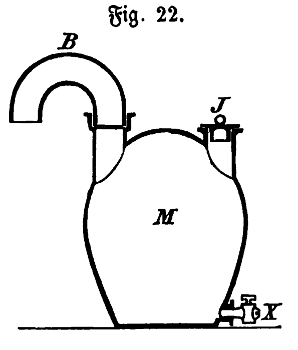
gelassen, während auf die dritte Oeffnung das Gasableitungsrohr N aufgesetzt wird. Das Gefäß A steht in dem Holzfasse H; dasselbe kann vom Wasserleitungsrohre W oder Dampfleitungsrohre D aus gespeist werden. In den Entwickler kommen 180 kg Salpetersäure (D = 1·35—1·4), worauf man 150 kg Arsentrioxyd einträgt. Die rohe Salpetersäure beginnt sofort ihre Wirkung auszuüben (reine erst bei höherer Temperatur); die Hauptreaction beginnt aber erst bei 65° und endet bei etwas mehr als 70°. Die Erwärmung bis auf 65—70° wird durch Heizen des in H befindlichen Wassers mit Dampf erzielt; zum Schlusse wird stärker geheizt und von Zeit zu Zeit probirt, ob die Masse in A noch freie Salpetersäure enthält (mit As_2O_3 im Schälchen gekocht noch nitrose Gase liefert). Das Ende der Reaction ist in der Regel nach 60 Stunden erreicht. Während der Oxydationsperiode könnte auch ein Uebersteigen der Masse eintreten; um dies zu verhindern, wird in solchem Falle das warme Wasser in H durch kälteres ersetzt. Durch den über O lose aufliegenden Deckel strömt fortwährend Luft in A ein und mischt sich den nitrosen Gasen zu, diese allmählich oxydirend (wie Schoop meint, zu Salpetersäure). Das Gasgemisch gelangt von den Entwicklern aus in die dreihalsigen thönernen Vorlagen, die so angeordnet sind, daß die Gase eines Gefäßes A 3 Vorlagen durchstreichen ehe sie in die Condensatoren gelangen. Dies ist nöthig, um Verluste der Reactionsmasse bei etwaigem Ueberschäumen zu vermeiden; der Schaum wird dann in den Vorlagen zurückgehalten. Die Condensationsgefäße M, welche

Fig. 21.



sich in langer Reihe an die Vorlagen anschließen, haben die in Figur 22 wiedergegebene Gestalt und sind aus Thon gefertigt. Sie enthalten Wasser oder verdünnte Salpetersäure, welche Flüssigkeiten durch J eingefüllt werden; unten ist ein kleiner thönerner Ablaßhahn X angebracht. Die Töpfe unter sich sind in gewöhnlicher Weise durch gekrümmte Thonrohre B verbunden. In den der Esse zunächst stehenden Topf kommt stets Wasser. Die Flüssigkeit rückt nun allmählich von diesem letzten bis zum ersten Topfe vor; aus letzterem zieht man Salpetersäure mit D = 1·32 bis 1·35 ab. Bequemer als diese auf Umfüllen berechnete Einrichtung ist eine solche mit Ueberlauf und Vertheilungsrohr. Jedenfalls müssen die Condensatoren an einem kühlen, schattigen Orte aufgestellt werden. Man gewinnt etwa 75% der angewendeten Salpetersäure zurück. Zeigen die Abgase am Kamin noch Gelbfärbung, so ist entweder die Gasentwicklung zu stürmisch, oder es fehlt an Luft. — Ist die Reaction beendet, so läßt man die Masse im Entwickler erkalten und zieht sie dann mit Hülfe eines Hebers in die **Neutralisirungspfanne** ab, wo man bei Salpeterüberschuß noch As_2O_3, bei Ueberschuß an letzterem noch Salpetersäure zusetzt und erhitzt, bis die Gasentwickelung völlig aufhört. Jetzt endlich kommt die Masse in den **Abdampfer**, wo man sie bis auf 75° B concentrirt. Der Syrup wird nach dem Erkalten auf Fässer gezogen und so in den Handel gebracht. Als Industriezweige, die sich der Arsensäure bedienen, bezüglich bedienten, sind zu nennen: Die Fuchsinfabrikation, die Zeugdruckerei und die Türkischrothfärbereien.

Fig. 22.



A. **Joly** hat die Eigenschaften des **Arsensäurehydrats** $2H_3AsO_4 + H_2O$ (oder wie er schreibt $As_2O_5, 4H_2O$) studirt[1]). Eine Lösung von 2 Molekülen Arsensäure in einem Molekül Wasser ist syrupdick und läßt in der Winterkälte stets

1) Compt. rend. 101. 1885 p. 1262.

lange durchsichtige Prismen von der Formel $2H_3AsO_4 + H_2O$ auskrystallisiren, was verdünntere Lösungen selbst bei — 50° noch nicht thun. Diese Krystalle schmelzen zwischen 35·5 und 36° und sind sehr zerfließlich; in Wasser lösen sie sich unter Abkühlung. Im luftleeren Raume verwandeln sie sich in ein weißes Pulver, welches der Zusammensetzung $2As_2O_5, 3H_2O = 2H_3AsO_4 + As_2O_5$ entspricht. Dasselbe erhält man auch, wenn man Orthoarsensäure H_3AsO_4 auf 110° bis zur Gewichtsconstanz erhitzt. Dieses Hydrat $2As_2O_5, 3H_2O$ löst sich im Wasser unter Erwärmung auf. Erhitzt man $(2H_3AsO_4 + H_2O)$ im geschlossenen Gefäße bis zum Schmelzen und erhält das Hydrat bei gewöhnlicher Temperatur überschmolzen, so krystallisirt H_3AsO_4 aus und es bleibt schließlich ein flüssiges Hydrat $H_3AsO_4 + H_2O$ übrig.

Kalium.

Gewinnung des Kaliums. — Einen neuen Proceß zur Erzeugung von Alkalimetallen, also von Kalium und Natrium hat H. Y. Castner[1]) erfunden; er berichtet über denselben ungefähr folgendes. Der alte Proceß beruht auf der starken, bis zur Weißgluth gehenden Erhitzung eines Gemisches aus Alkalicarbonat, Holzkohle und Kalk. Hierzu bedient man sich schmiedeeiserner Röhren von geringen Dimensionen, die horizontal in den Ofen eingelagert sind. Auch bei bester Anordnung des Apparats und tadelloser Leitung der Arbeit erhält man höchstens 1/3 des Alkalimetalls, welches in Form von Carbonat angewendet wurde. Der neue Proceß soll einfacher und sparsamer sein, bei niedrigerer Temperatur verlaufen und einen besseren Ertrag geben. Er erreicht dies durch Reduction des geschmolzenen Alkalihydroxyds oder Alkalicarbonats mit Hülfe eines Metallcarbids (Kohlenstoffmetalls) oder einer Legirung eines Metalls mit Kohlenstoff. In der Regel wird das Reductionsmittel in folgender Weise dargestellt: Man stellt sich fein vertheiltes metallisches Eisen durch Reduction von Oxyd im Wasserstoffstrome her, mischt dasselbe mit Theer und verkokt alsdann die Mischung. War letztere im richtigen Verhältniß hergestellt, so ist das Reak-

1) Chem. News 54. 1886 p. 218. — Dingl. p. J. 262. 1886 S. 486. — Chem. Centralbl. (3) 18. 1887. S. 608.

tionsprodukt eine Mischung aus 70% Eisen und 30% Kohlenstoff, was einem Carbid der Formel FeC_2 entspricht. Die Mischung oder Legirung giebt das Eisen nur an Säuren ab, ist aber z. B. durch Schlämmen nicht zu trennen. Von diesem Carbid mischt man dem Aetzkali oder der Potasche die theoretisch nöthige Menge bei, welche sich aus den folgenden Gleichungen berechnet:

$$3KOH + FeC_2 = 3K + Fe + CO + CO_2 + 3H$$
$$K_2CO_3 + FeC_2 = 2K + Fe + 3CO$$

Die Reaction selbst wird in großen gußeisernen Tiegeln ausgeführt, welche man jeden für sich in eine Kammer des Schmelzraumes einsetzt. Jedem Tiegel entspricht ein in der Kammer befestigter Deckel mit Gasableitungsrohr; das letztere führt aus dem Ofen in's Freie und hier in den Condensator für die Kaliumdämpfe. Durch eine besondere Gestaltung der Ränder von Tiegel und Deckel ist ein gasdichter Verschluß ermöglicht. Der Ofen wird mit gasförmigen Heizmaterial (z. B. Generatorgasen) geheizt, und bei 1000° C beginnt die Reduction. Ist dieselbe beendet und entweicht also kein Kaliumdampf mehr, so entfernt man den ersten Tiegel und ersetzt ihn durch einen beschickten frischen, während man den früheren sich abkühlen läßt und entleert. Dieses Auswechseln ist möglich, ohne daß der Betrieb unterbrochen wird. Der Ertrag läßt sich bis zu 90% des gesammten in der Beschickung der Tiegel enthaltenen Alkalimetalls steigern.

Der wesentliche Unterschied zwischen dem alten und dem neuen Proceß ist der, daß man früher die Schmelzung der Beschickung hindern mußte, was durch den Kalkzuschlag erreicht wurde, während man jetzt die geschmolzene Masse reduciren kann. Dies ist wiederum bedingt durch die Thatsache, daß Kohle in der geschmolzenen Masse aufsteigt und sich der Berührung mit den Molekülen des zu reducirenden Materials entzieht, Eisencarbid dagegen untersinkt und so dessen Kohle völlig zur Ausnutzung gelangt. Der früher nöthige Kalkzusatz erschwerte die Reduction bei niedrigeren Temperaturen namentlich auch wegen Bildung des nur in hohen Hitzegraden mit Kohle reducirbaren Soda- oder Potaschekalkes. Auch kann man zur Zeit mit niedrigeren Temperaturen arbeiten, weil

die dünnflüssige Masse eine Fortpflanzung der Wärme durch Strömung gestattet. Endlich soll sich bei der Castner'schen Methode nur wenig Kohlenoxyd bilden, was das Entstehen von Kohlenoxydkalium verhindert.

Die Tiegelrückstände (wenig Alkalicarbonat und Kohle, alles Eisen in fein vertheiltem Zustande) werden einfach mit warmen Wasser ausgewaschen. Durch Eindampfen der Lösung erhält man die geringe Carbonatmenge zurück, während das Eisen sofort wieder in das Carbid umgewandelt werden kann.

Nach J. Mactear hat das Castner'sche Verfahren eine völlige Umwälzung in der Fabrication von Natrium und Kalium hervorgerufen, die sich namentlich auch in bedeutender Erniedrigung des Preises dieser Metalle zu erkennen giebt (nur noch 2,21 M. für 1 kg). Nach Mactear spielt sich übrigens die Reaktion nach der Gleichung

$$6KOH + FeC_2 = 2K_2CO_3 + 6H + Fe + 2K$$

ab, so daß die Ausbeute zunächst auch nur $1/3$ der theoretischen wäre; aber die gebildete Potasche wird aus den Rückständen stets verwerthbar wieder gewonnen. Das Anheizen dauert 30 Minuten, die Schmelz- und Reductionsperiode 90 Minuten, wobei die Temperatur nur 823° beträgt. Falls man etwas weniger Carbid als theoretisch nöthig ist, anwendet, fehlt Kohlenoxyd in den austretenden Dämpfen gänzlich. Jeder Tiegel kann ungefähr 200 mal benutzt werden.

Von anderen auf die Darstellung von Kalium bezüglichen Methoden ist nur zu sagen, daß sie meist die Elektrolyse in ähnlicher Weise zu verwerthen suchen wie bei der Gewinnung des Aluminiums. Erwähnt sei der Apparat von L. Grabau[1]) (D. R. P. 41494), welcher die negative Electrode als Glocke gestaltet. Am obersten Punkte der oben geschlossenen und unten offnen, luftfreien Glocke mündet der Pol; die Glocke ist ganz mit geschmolzenem Chlorkalium gefüllt, in welches sie eintaucht, während der positive Pol (z. B. als Kohlenstab gestaltet) außerhalb der Glocke in die Schmelze eintaucht. Die Glocke besteht aus feuerfestem, kieselsäurefreiem und nichtleitendem Material. Sie füllt sich nach und nach gänzlich mit Kalium, welches man schließlich mit der Glocke ausheben kann. Hat man sogleich

1) Ztschr. f. angew. Ch. 1888 S. 20.

eine zweite Glocke bereit, so ist die Unterbrechung des Processes nur eine sehr kurze.

Schließlich sei noch des Processes von C. Netto gedacht (D. R. P. 52555), durch welchen es ermöglicht sein soll, in Flamm- oder Schachtöfen verhältnißmäßig alkaliarme Rohmaterialien zur Kalium- wie Natriumgewinnung fabrikmäßig zu verwerthen [1]). Das Reductionsmittel ist die Kohle; Grundregel ist, nur soviel Luft zuzuführen, wie für die Erzeugung der Reductionstemperatur durch Verbrennung von Kohle nöthig ist. Der Schachtofen ist im Allgemeinen hochofenähnlich eingerichtet: oben Chargirtrichter, durch welchen abwechselnde Schichten von Aetzalkalien oder Alkalicarbonaten und Kohle eingeschüttet werden; im untersten Drittel des cylindrisch gestalteten eisernen Schachts Düsen und Wasserkühlung des Ofens; zu unterst eine Abstichvorrichtung für die Schlacken u. s. w. An Stelle der Abzugskanäle für die Gichtgase treten Condensatoren für die Alkalimetalldämpfe. Bei Verwendung eines Flammofens läßt man das Alkali oder Alkalicarbonat im geschmolzenen Zustande auf den Herd fließen, auf welchen durch einen Chargirtrichter die Kohle aufgefüllt wird. In beiden Fällen muß der Luftzutritt leicht regulirbar sein, so daß nie ein Sauerstoffüberschuß in den Ofen gelangt.

Eigenschaften des Kaliums. — Die physikalischen Eigenschaften des Kaliums sind von E. Hagen [2]) untersucht worden. Das reine Kalium schmilzt bei 62·1°. Es besitzt einen Ausdehnungscoëfficienten für den flüssigen Zustand, der beträchtlich größer ist als jener des Quecksilbers. Er betrug zwischen 0 und 50° 0·000084 (noch für festes Kalium), oberhalb des Schmelzpunktes 0·00029. Geschmolzenes Kalium benetzte die Wandungen von Glashaarröhrchen nicht; seine Capillarconstante betrug 14·17 mg. Den Siedepunkt des Kaliums bestimmte C. P. Perman zu 667° [3]). Bekanntlich bilden Kalium und Natrium, in äquivalenten Mengen gemischt eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Masse. A. Joannis [4]) ist nun aus thermochemischen Gründen zu der Ansicht gelangt,

1) Chemik. Ztg. 14. 1890. S. 1308.
2) Chem. Centralbl. (3) 14. 1883 S. 129.
3) Chemik. Ztg. 13. 1889 S. 629.
4) Ann. Chim. Phys. (6) 12. 1887 p. 358.

daß die einzig wirklich existirende Legirung der Formel NaK_2 entspricht. Die sog. Legirung NaK ist eine Lösung von Natrium in der Legirung NaK_2.

Kaliumhydroxyd. — Die Darstellung des Aetzkalis erfolgt im Allgemeinen analog derjenigen des Aetznatrons, d. h. durch Kaustificirung des kohlensauren Kaliums: $K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2KOH$. — J. B. M. P. Closson sucht einen Vortheil in der Aetzendmachung des Kaliumsulfats; in der That hätte man hierbei das Rohmaterial zur Potaschefabrication nach Le Blanc direct in Aetzkali verwandelt und also die Fabrikation von Potasche als Zwischenprodukt erspart. Die erwärmte Kaliumsulfatlösung soll mit Kalkmilch oder Bleiglätte oder einem Gemisch der beiden Verbindungen zersetzt werden, wobei die Kaliumsulfatlösung nur halb gesättigt sein darf. Es sollen $^2/_3$ des Sulfats kaustificirt werden: $K_2SO_4 + Pb(OH)_2 = 2KOH + PbSO_4$. Aber es geht hierbei Blei in Lösung, welches durch Fällung entfernt werden muß, und ebenso enthält die entstandene Lauge noch Kaliumsulfat, welches nur durch Auskrystallisiren und auch da nicht vollständig abgeschieden werden kann. Einen praktischen Werth hat also diese Methode nicht.[1] Dagegen wird die von uns schon für Aetznatronfabrikation beschriebene Methode von Löwig auch für Gewinnung von Aetzkali angewendet; über dieses Verfahren siehe Jahrb. 26. 1890. S. 257. — Ueber die Zusammensetzung der Hydrate des Kaliumhydroxyds hat E. J. Maumené interessante Mitteilungen gemacht[2]. Das gewöhnliche Hydrat krystallisirt in Octaëdern oder Rhomboëdern und löst sich im Wasser unter Abkühlung auf. Auf 1 Molekül K_2O enthält dasselbe 5·22375 Mol. Wasser. Läßt man dagegen in der Wärme das Hydrat krystallisiren, so bildet es kleine rechtwinklige Blättchen, die an jene des Kaliumchlorats erinnern. Dieselben lösen sich im Wasser unter Erwärmung auf und enthalten auf 1 Mol. K_2O 3,15 Mol. H_2O. Die Theorie, welche Maumené bezüglich der Hydratbildung aufgestellt hat und welche wir hier nicht erörtern können, verlangt für das erste Hydrat 5,22 … und für das zweite 3·133 Mol. Wasser auf

1) Chem. Ind. 7. 1884 S. 19.
2) Bull. Soc. Chim. (N. S.) 44. 1885 p. 584.

1 Mol. Kali, was also mit den praktischen Befunden sehr gut übereinstimmt. Werden die Hydrate geschmolzen, so bleibt Aetzkali zurück, jedoch nicht ohne theilweise Verflüchtigung desselben. Verfährt man mit dem geschmolzenen Aetzkali ähnlich, wie bei Bereitung des monoklinen Schwefels aus Schmelzfluß, und hütet sich, die Temperatur über dunkle Rothgluth steigen zu lassen, so erhält man durchsichtige spitze Prismen; hat man aber lebhafte Rothgluth gehabt, so krystallisirt das Aetzkali aus Schmelzfluß in schwach gelblichen Nädelchen aus. Wurde nun dieses Aetzkali analysirt, so ergab sich für das bei dunkler Rothgluth erhaltene $1K_2O : 1{,}743H_2O$ und für die bei hellerer Rothgluth gebildeten Nadeln: $1K_2O : 1{,}207H_2O$. Bei Weißgluth endlich stellt sich das Verhältniß $1K_2O : 0{,}783\ H_2O$ (berechnet 0,746) heraus. Sonach kommt Maumené zu dem Schlusse, daß **ein Kalihydrat K_2O, H_2O (= 2KOH) überhaupt nicht existirt.** Dagegen seien die folgenden Hydrate bekannt:

$$9K_2O,47H_2O = 18KOH + 38H_2O = 2[9KOH + 19H_2O]$$
$$8K_2O,25H_2O = 16KOH + 17H_2O$$
$$8K_2O,14H_2O = 16KOH + 6H_2O = 2[8KOH + 3H_2O]$$
$$5K_2O, 6H_2O = 10KOH + H_2O$$

Es wird noch einer Nachprüfung dieser Arbeiten bedürfen, ehe man ihre Resultate für richtig annimmt.

Ch. Göttig hat sich mit der Krystallisation des Kaliumhydroxyds aus alkoholischer Lösung beschäftigt.[1]) Während man aus heißer concentrirter wässriger Lösung das Hydrat $KOH + 2H_2O$ (nach gewöhnlicher Ansicht) in rhombischen Octaëdern erhielt, gelang es Göttig aus alkoholischer Lösung die folgenden Hydrate zu gewinnen:

$2KOH + 9H_2O$	große, säulenförmige Krystalle; aus sehr conc. Lösung in starkem Alkohol in der Kälte.
$2KOH + 5H_2O$	sehr lange, feine, filzige Krystallnadeln; aus mäßig conc. Lösung in starkem Alkohol beim Eindampfen auf die Hälfte des Volumens. Temperatur über 110°
$2KOH + 3H_2O$	krystallinische Massen; wie vorhin, aber Temperatur über 100°.

1) Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 35. 1887 S. 560. — 36. 1887 S. 56.

Ein Gemisch zweier Hydrate: beim Verdunsten einer mäßig concentrirten Lösung in starkem Alkohol; Temperatur 50°.

Diese Hydrate zeigen das eigenthümliche Verhalten, in Berührung mit Wasser in Folge einer Aenderung der Capillaritätsconstante durch die sich bildende Lösung ähnlich den Alkalimetallen auf der Wasseroberfläche sich bis zur Auflösung lebhaft zu bewegen. Nur das Hydrat $2KOH + 3H_2O$ macht hiervon eine Ausnahme. Doch ist zu beachten, daß möglicher Weise in diesen Hydraten das Wasser theilweise durch Alkohol ersetzt ist, so daß die nur aus dem Gesammtgewicht und dem Alkaligehalt gefolgerten Formeln vielleicht nicht richtig sind. Die Bewegung auf Wasser scheint sogar in entschiedener Abhängigkeit von einem Gehalte an Krystallalkohol zu stehen.

Kaliumsuperoxyd. — Das Superoxyd des Kaliums K_2O_4 ist von Gay-Lussac und Thénard 1810 entdeckt worden. Man erhält es beim Erhitzen von Kalium in trocknem Sauerstoff auf 60—80°; es bildet ein dunkelgelbes Pulver, welches schwieriger als Aetzkali schmilzt und im Wasser sich zu Kalilauge löst, unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und Sauerstoffentwicklung: $K_2O_4 + 2H_2O = 2KOH + H_2O_2 + 2O$. H. C. Bolton [1]) giebt neuerdings eine verhältnißmäßig einfache Methode an, um die Bildung des Superoxyds als Vorlesungsexperiment zu ermöglichen. Man schmilzt in einem mit Hülfe eines Drahtes aufgehängtem Probirglase Kalisalpeter, bis die Sauerstoffentwicklung beginnt und läßt dann kleine Stücke von reinem Kalium einfallen. Das Metall verbrennt mit glänzendem Lichte zu gelbem Superoxyd, welches in der geschmolzenen Masse untersinkt und sich löst, wobei letztere sich tiefroth färbt. Beim Erkalten der Masse verschwindet die Färbung derselben, erscheint aber beim Erhitzen von neuem. Löst man die Reactionsmasse in Wasser, so erhält man eine stark alkalische Flüssigkeit, welche aus Kupfervitriollösung eine grüne Mischung von blauem Kupferhydroxyd und gelbem Kupfersuperoxyd CuO_2 fällt. Das Kaliumsuperoxyd ist interessant als die einzige gefärbte Kaliumverbindung, bei der nicht eine färbende Säure, ein andres färbendes Element oder dgl. vorhanden ist.

1) Chem. News 53. 1886 p. 289.

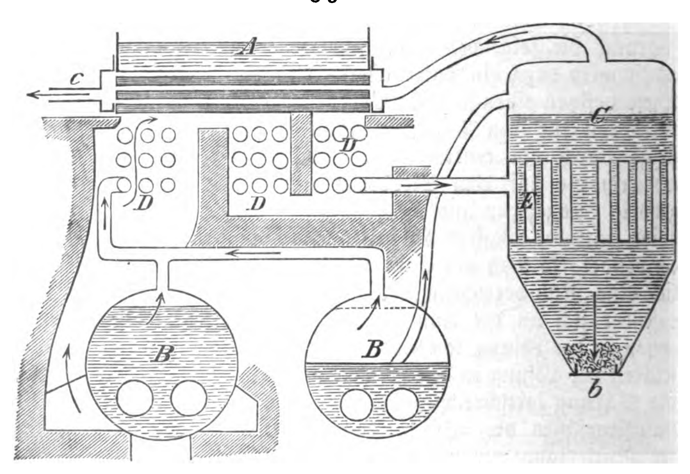
Kalisalzindustrie. — Ueber die Kalisalzindustrie, deren Hauptsitz in Deutschland bekanntlich Staßfurt und Umgebung bilden, liegen eine sehr große Anzahl von Mittheilungen vor, über welche hier kurz berichtet werden soll. Zunächst sei des Berichts von Frank[1]) gedacht. Bei Staßfurt ist es hauptsächlich der Carnallit $KCl, MgCl_2 + 6H_2O$, der auf Chlorkalium verarbeitet wird. Derselbe enthält, nachdem er mit der Hand möglichst von Kieserit $MgSO_4 + H_2O$, Steinsalz und anderen fremden Gesteinen befreit ist, ungefähr 16% KCl. Durch Behandlung mit Wasser oder Chlormagnesiumlauge wird er von dem schwerer löslichen Steinsalz und dem nahezu unlöslichen Kieserit weggelöst und die Lösung durch Eindampfen zum Ausscheiden von Chlorkalium gebracht. Im Einzelnen ist die Ausführung die folgende. Der geschiedene und vermahlene Carnallit wird durch ein Paternosterwerk in die Lösekessel befördert. Diese besitzen einen schrägen Boden, an welchem durchlochte Spiralröhren für den Dampfzutritt liegen. Die erhitzte Lösung steigt durch ein centrales Rohr auf, und läuft oben über, wodurch die auf dem Siebboden aufgefüllten Carnallitmassen gehörig ausgezogen und die Lösung fortgesetzt angereichert wird. Wird statt des Wassers Chlormagnesiumlauge als Lösungsmittel verwendet, so muß der Carnallit feiner gemahlen und womöglich eine Rührvorrichtung vorhanden sein. In dem Lösegefäß befindet sich an der Innenwand drehbar befestigt ein Heber, dessen in die Lösung tauchender Schenkel nach dem Absitzen und Klären der Lösung in dem Maaße nach unten geneigt wird, als die Klärung fortschreitet. Die klare Lösung fließt nach den Krystallisirgefäßen ab. Ist die Krystallisation beendet, so kommt die Mutterlauge zur Eindampfung in mit Dampf geheizte Siedepfannen. Hier scheiden sich während des Eindampfens Kochsalz und Bittersalz aus. Die Kalisalze werden in Flammöfen oder auf gußeisernen, dampfgeheizten Tischen mit Rühr- und Schabewerk getrocknet.

Sparsamer ist ein neueres Verdampfungsverfahren, bei welchem die frische Kalisalzlauge zuerst durch den Abdampf der Verdampfungsapparate vorgewärmt, dann in geschlossenen Kesseln durch directes Feuer concentrirt und hierauf im Vacuum-

1) Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1883 S. 118.

apparat durch trocknen oder überhitzten Dampf fertig abgedampft wird. Erst im letzteren Apparate erfolgt Abscheidung der schwer löslichen Salze. Diese Anordnung des Apparats rührt von L. Wüstenhagen her und hat die in Fig. 23 skizzirte Einrichtung. A ist der Vorwärmer, B sind die Vorverdampfer, deren abziehende Heizgase, vereint mit den aus dem Vacuumapparat C angesaugten Dämpfen durch ein in A eingelegtes Rohrsystem streichen, die Flüssigkeit in A auf 70° erwärmen und bei c entweichen. Aus A gelangt die Lösung in die Vorverdampfer B, welche durch directes Feuer mittels

Fig. 23.



niedrig gelegter Flammröhren geheizt werden. Hier muß die Flüssigkeit stets höher als 200 mm über dem Feuerrohre stehen, was durch die Anordnung des Ansaugrohres nach C erreicht wird. Die Concentration darf in B nicht ganz bis zu dem Punkte vorschreiten, bei welchem die Salze sich abzuscheiden beginnen. Von B aus geht die Lauge nach dem Vacuumapparat C, während die Dämpfe aus B durch das Rohrsystem D streichen, welches von den abziehenden Heizgasen der Kessel B umspült wird. So getrocknet und überhitzt gelangen die Dämpfe in

den Dampfraum E des Vacuumapparats und heizen hier die Lauge, bis durch Verdampfung die schwer löslichen Salze zur Abscheidung gelangt sind. Das Vacuum in C wird erzeugt durch Condensation der abziehenden Dämpfe im Rohrsystem von A, durch einen besonderen bei c vorgelegten Condensator und schließlich durch eine Luftpumpe. Lauge wie ausgeschiedene Salze werden bei b abgelassen.

Ausführlicher noch ist ein Bericht von H. Precht über die Gewinnung und Verarbeitung der Staßfurter Kalisalze, dem wir nur das neue und chemisch interessante entnehmen.[1]) Der Carnallit enthält 26·76% KCl, ist aber so mit Steinsalz, Kieserit, Anhydrit ($CaSO_4$) und Thon durchwachsen, daß er in diesem Gemisch nur 55% ausmacht. Der zerkleinerte Carnallit wird in den 12 cbm fassenden Lösekesseln ausgelaugt, bis die Lauge D = 1·32 besitzt. Diese Lösung wird zuerst eingedampft behufs Abscheidung von Chlorkalium und Chlornatrium; die Mutterlauge concentrirt man aber soweit, daß künstlicher Carnallit auskrystallisirt. Letzteren löst man in heißem Wasser, worauf Chlorkalium sich abscheidet. Das Chlorkalium beiderlei Ursprungs wird erst mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgewaschen, um Chlormagnesium und zum Theil Kochsalz zu entfernen und dann getrocknet. Die zweite Mutterlauge dient zum Auflösen von Rohsalz. Während Kieserit $MgSO_4 + H_2O$ aus dem Schlamme der Lösegefäße auf Bittersalz oder auf Chlormagnesium und Glaubersalz verarbeitet und Kainit $K_2Mg(SO_4)_2, MgCl_2 + 6H_2O$ für sich als Düngemittel verwendet oder in Kaliummagnesiumsulfat umgewandelt wird, ist eine vollständige Verwerthung der Ablaugen, welche vorzugsweise Chlormagnesium enthalten, noch nicht gelungen; viel davon fließt in die Wasserläufe, und nur ein Theil wird auf Chlormagnesium und auf Brom verarbeitet.

Das Kaliummagnesiumsulfat, welches als Schönit ebenfalls in den Steinsalzlagern gefunden wird, wird durch Glühen mit Kohle in folgender Weise zerlegt: $2K_2Mg(SO_4)_2 + C = 2K_2SO_4 + 2MgO + 2SO_2 + CO_2$. Von dieser Zerlegung machen die Vereinigten Chemischen Fabriken,

1) Chem. Centralbl. (3) 14. 1883 S. 750.

Aktiengesellschaft in Leopoldshall Gebrauch (D. R. P. 31148)[1]), indem sie das Salz zunächst in offenen mit Siebböden versehenen Gefäßen dem Einfluße von Dampf aussetzen. Hierbei zerfällt der Schönit in ein sehr feines Krystallpulver. Letzteres mischt man innig mit 2% Kohle und trägt das Gemisch in einen runden mit Rührwerk versehenen Ofen ein, wo ein reducirendes Feuer die Umwandlung des Schönits in Kalisulfat und Magnesia bewirkt. Eine Bildung von Schwefelkalium, die zu befürchten steht, findet bei derartiger Leitung des Processes nicht statt.

Für die Verarbeitung Staßfurter Kalisalzlauge mit überwiegendem Kochsalzgehalt hat H. Fischer ein neues Verfahren angegeben[2]), welches sich auf die folgenden Thatsachen gründet: Siedendes Wasser löst viel mehr Chlorkalium und Kaliumsulfat als kaltes Wasser und vermag nur wenig Kochsalz zu lösen; Kalium- und Kaliummagnesiumsulfat sind in kaltem Wasser schwerer löslich, als Chlorkalium und Kochsalz; die Löslichkeit aller genannten Salze mit Ausnahme des Chlorkaliums wird durch die Gegenwart von Chlormagnesium verringert. Für kaliarme, aber kochsalzreiche Laugen ergiebt sich also folgende Methode der Verarbeitung. Man giebt zu den Lösungen soviel an $MgCl_2$ reiche Mutterlauge, daß das Chlormagnesium ungefähr 1/4 vom Kochsalz ausmacht. Schon bei dieser Zumischung fällt Kochsalz aus. Concentrirt man dann die Mischung im Vacuum bei Temperaturen unter 100°, so scheidet sich ein großer Theil des Kochsalzes aus (Bühnensalz 1, mit 96—98% NaCl im trocknen Zustande). Man concentrirt so weit, daß die Lauge beim Abkühlen Kalium- und Kaliummagnesiumsulfat, nochmals Kochsalz und vielleicht Bittersalz, aber kein Chlorkalium abscheidet. Die von diesen Salzen abgeschiedene Mutterlauge wird dann in offenen Rührpfannen mit indirectem Dampf von 4—5 Atm. Druck, also bei etwa 110—120° eingedampft, wobei fast der ganze Rest an Kochsalz, sowie nahezu alle noch gelösten Sulfate sich ausscheiden. Sobald auch Kaliumchlorid auskrystallisirt, unterbricht man die Verdampfung und läßt in Krystallisirgefäße ab, auf denen schwefelsäurefreies Chlorkalium sich ausscheidet.

1) Chem. Ind. 8. 1885 S. 141.
2) Journ. f. prakt. Ch. (N. F.) 36. 1887. S. 222.

Endlich sei noch des Vortrags von G. Göbel über die Staßfurter Kalisalz-Industrie gedacht[1]), aus welchem wir die Gewinnung von Kaliumsulfat aus Kainit nach H. Precht hervorheben. Der Kainit wird nämlich mit einer Kochsalzlösung von bestimmtem Gehalte unter Druck erhitzt, wobei eine Zerlegung in Kaliummagnesiumsulfat und Chlormagnesium stattfindet. Der Zersetzungsapparat besitzt im oberen Theile ein Sieb, auf welchem sich unlösliche Verunreinigungen, wie Anhydrit, Steinsalz u. s. w. ablagern, während nach beendeter Zersetzung auf dem Boden des Gefäßes das Kaliummagnesiumsulfat als feiner Schlamm auflagert. Das Doppelsalz wird mit Wasser gewaschen und dann getrocknet; es ist ein vorzügliches Düngemittel und enthält mindestens 48% K_2SO_4 bei höchstens 2·5% Cl. Mitunter wird der Kainit mit einer für Chlornatrium gesättigten Salzlösung gekocht, die Lösung aber nach dem Klären zur Krystallisation gebracht. Die ausgeschiedenen Krystalle von Kaliummagnesiumsulfat enthalten mindestens 40% K_2SO_4 und höchstens 1% Cl. Dieses krystallisirte Doppelsalz wird auf Kaliumsulfat verarbeitet, indem man Chlorkalium in richtiger Concentration der Lösungen und unter solchen Umständen einwirken läßt, daß das Kaliumsulfat in feiner, krystallinischer Form sich abscheidet. Die Reaction ist durch folgende Gleichung wiederzugeben: $K_2Mg(SO_4)_2 + 2KCl = 2K_2SO_4 + MgCl_2$. Das Kaliumsulfat kommt mit 98—99% Reingehalt in den Handel und dient zur Potasche- und Alaunfabrikation.

Die chlormagnesiumhaltigen Endlaugen enthalten etwa 30% Chlormagnesium und 0·29—0·32% Brommagnesium. Man verarbeitet sie vielfach auf Brom (nach Göbel ²/₃ aller Endlaugen; Ergebniß 4000 hk Brom in Staßfurt). Dies geschieht in der Weise, daß man die Lauge mit Braunstein und Schwefelsäure in Sandsteintrögen vermischt und das Brom mit Wasserdampf abdestillirt. In den Vorlagen erhält man zuerst chlorhaltiges Brom, welches rectificirt und als reines Brom oder als Bromeisen gewonnen wird. Auch auf Chlormagnesium wird die Endlauge mitunter verarbeitet; hauptsächlich bemüht man sich aber in neuerer

1) Ztschr. f. angewandte Chemie 1891 S. 188.

Zeit, daraus direct Chlor oder doch starke handelsfähige Salzsäure zu gewinnen.[1]) In Folge dessen reiht sich der eigentlichen Kalisalzindustrie die Fabrikation von Salzsäure und Chlorkalk und, wie schon erwähnt, die Potaschefabrikation an.

Cadmium.

Das Cadmium wird hauptsächlich aus dem Flugstaub der Zinkgewinnung, dem sogenannten Zinkstaub (einem Gemisch aus fein vertheiltem Zink und Zinkoxyd) gewonnen. Der Flugstaub der Zinkblenderöstöfen oberschlesischer Hüttenwerke enthält z. B. nach Kosmann[2]) 2·449—2·68% Cadmiumoxyd. Der bei der Zinkdestillation in den ersten 6 Stunden übergehende und in den Vorlagen verdichtete Staub enthält fast alles im Zink enthaltene Cadmium, und zwar wird er nochmals destillirt, wobei man fast ausschließlich Cadmium gewinnt. Gewöhnlich wird indessen der Anfangsstaub nicht gesondert gesammelt, sondern ein sogenannter Durchschnittsstaub dargestellt. Während ersterer 1·47—1·651% Cadmium enthält, ist in letzterem 2·654—3·79% Cd vorhanden, gewöhnlich etwa 3%. Vielfach leitet man auch den Flugstaub durch Recha'sche Doppelballons in Sammelcanäle; der hier niedergeschlagene Zinkrauch ist besonders cadmiumreich; er enthält 3·62% Cadmiumoxyd = 3·17% Cd. Endlich wird neuerdings an den Zinkdestilliröfen mit Vorliebe die Kleemann'sche[2]) Vorlage angebracht, in welcher die entweichenden Metalldämpfe zu Oxyden verbrennen; die Oxyde schlagen sich in Flugstaubkammern nieder, deren erste besonders cadmiumreichen Staub enthält. Der Flugstaub der Kleemann'schen Vorlagen enthielt 1·46% CdO = 1·27% Cd. — Auch auf der k. k. Zinkhütte in Cilli hat man beobachtet, daß nach etwa 6 Stunden fast alles Cadmium abdestillirt und in den Allongen niedergeschlagen ist. Der gesiebte Zinkstaub enthielt 0·356%, der Siebrückstand 0·262% Cd.[3])

Das Atomgewicht des Cadmiums hat E. A. Par=

1) Chem. Ind. 12. 1889 S. 100.

2) Ztschrft. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen in Preußen 31. 1883. S. 223.

3) Oester. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. 32. 1884. S. 365.

tridge[1]) neu bestimmt, und für O = 16 fand er Cd = 111·8015, woraus für O = 15·96 folgt Cd = 111·522. Der mögliche Fehler bei der Bestimmung soll 0·009 betragen. Die Bestimmung geschah ausgehend vom Oxalat und Sulfat, und alle Gewichtswerthe sind auf luftleeren Raum reducirt worden. L. Meyer hat bekanntlich 111·7 als richtigen Werth angenommen, während Clarke 112·092 berechnet hatte; beide Zahlen gelten für O = 15·96. — Den Verdampfungspunkt des Cadmiums bestimmte Cahours zu 160° C.[2]) — A. Grünwald hat umfängliche Untersuchungen über das Spectrum des Cadmiums angestellt[3]) und ist zu dem Schlusse gekommen, daß Zink und Cadmium aus Condensationsformen der Primärelemente a, b und c bestehen, welche er auch im Wasserstoff, Sauerstoff, Magnesium und Kohlenstoff nachgewiesen zu haben glaubt. Bei dieser Gelegenheit fand Grünwald auch, daß das Element c nur eine Condensation des Elements a ist. Weiteres über diese Untersuchungen mitzutheilen, hätte nur einen Zweck, wenn hier die Ideen Grünwalds im Zusammenhange erörtert werden sollten, was nicht beabsichtigt ist.

Oxyde des Cadmiums. — Ein Suboxyd und Subhydroxyd des Cadmiums, die man auch als Oxydul und Hydroxydul bezeichnen könnte, wollen H. N. Morse und H. C. Jones[4]) erhalten haben, als sie reines Cadmiumchlorid $CdCl_2$ mit einem Ueberschusse von metallischem Cadmium in einer Stickstoffatmosphäre bis zum Schmelzen erhitzten. Es entstand eine in der Hitze granatrothe, in der Kälte grauweiße Masse von der Zusammensetzung Cd_4Cl_7, die sich mit Wasser in $CdCl_2$ und unlösliches Hydroxydul $CdOH$ zerlegte. Aus Brom- und Jodcadmium entstanden bei gleicher Behandlung Verbindungen Cd_4Br_7 und $Cd_{12}J_{23}$, welche mit Wasser ebenfalls einen Niederschlag von $CdOH$ ergaben. Derselbe ist zuerst starkglänzend und krystallinisch, wird aber bald grauweiß und amorph. Durch Wasser von 100° wird er unter Cadmiumabspaltung zersetzt. Beim Erhitzen

1) Chem. News 62. 1890 p. 252.
2) Oester. Ztschr. f. B. u. H. 31. 1883 S. 561.
3) Chem. News 59. 1889 p. 2. 16. 29.
4) Chem. Centralbl. 61. 2. 1890 S. 737.

im Schwefelsäurebade geht er in Oxydul Cd_2O über, welches ein schweres gelbes, mikroskopisch krystallisirtes Pulver ist, durch stärkere Hitze aber in Metall und Oxyd zerfällt. — A. de Schulten hat ein krystallisirtes Cadmiumhydroxyd $Cd(OH)_2$ hergestellt,[1]) indem er das Jodid CdJ_2 in Wasser (10:150) auflöste und hierauf Aetzkali zusetzte (360 g mit 13% hygroskopischem Wasser) und erhitzte. Das Cadmiumhydroxyd löst sich hierbei entgegen der gewöhnlichen Annahme vollständig auf, sobald die Temperatur von ungefähr 135° erreicht ist. Bei der Abkühlung der Lösung krystallisirt das Cadmiumhydroxyd bis auf einen kleinen Rest aus und zwar in perlmutterglänzenden Blättchen, welche in Salmiaklösung oder in Säuren leicht löslich sind. Sie besitzen D = 4·79 bei 15° und erweisen sich bei genauer Untersuchung als sehr abgeplattete hexagonale Prismen.

Schwefelcadmium. — Ueber das Schwefelcadmium des Handels und seine verschiedenen Färbungen hat G. Buchner[2]) ausführliche Untersuchungen angestellt. Die Farbe des Cadmiumsulfids, welches durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erhalten wird, ist heller, wenn unvollständig gefällt wird, als bei vollständiger Abscheidung, und wechselt auch etwas je nach dem benutzten Cadmiumsalz. All die verschieden gelben Sulfide entsprechen aber genau der durch die Formel CdS ausgedrückten Zusammensetzung, sind also schwefel-, sauerstoff- und wasserfrei (nach dem Trocknen). Dagegen enthält das ausgefällte Cadmiumsulfid stets sehr geringe Mengen des zersetzten Salzes, und zwar in der Regel um so mehr, je dunkler seine Farbe ist. Trotzdem ist die verschiedene Färbung vorwiegend durch physikalische Verschiedenheit des Sulfids bedingt: das hellgelbe Sulfid ist specifisch leichter und feiner vertheilt als das compactere dunkelgelbe Sulfid. Diese physikalischen Unterschiede werden aber veranlaßt durch die Menge und Concentration der beim Zersetzen des Salzes mit H_2S freigemachten Säure: bei viel freier Säure tritt die dunklere Färbung auf, wie auch dann das schnellere, dichtere Absitzen stattfindet. Vielleicht entstehen dabei Moleküle Cd_2S_2 oder Cd_3S_3. Man muß sonach zwei Modificationen des Schwefelcadmiums annehmen,

1) Compt. rend. 101. 1885 p. 72.
2) Chemik. Ztg. 11. 1887 S. 1088. 1107.

eine citronengelbe und eine mennigrothe. Gewöhnlich erhält man Gemische beider, woraus sich die Zwischenfarben erklären. Beachtenswerth ist, daß schwefelhaltiges Schwefelcadmium (namentlich mit Leinöl angerieben) nicht lichtbeständig ist, sondern in der Sonne schmutzig weiß wird. Dies gilt jedoch nur für mitgefällten, nicht für zugemischten Schwefel. Unschön gefärbtes Cadmiumsulfid erhält man bei Fällung einer Cadmiumsulfatlösung mit einfach Schwefelnatrium. Auf solche Weise darf also das Cadmiumgelb nicht fabricirt werden. Digerirt man Cadmiumhydroxyd mit einer Schwefelnatriumlösung, so bekommt man häufig rothgefärbtes Oxysulfid $Cd_2S(OH)_2$, welches zwar schön von Farbe, aber nicht lichtbeständig ist. Interessant ist das Verhalten des Schwefelcadmiums beim Erhitzen. Von 100° ab wird es nacheinander dunkelgelb, orange, carmoisinroth, dunkel violettroth. Beim Erkalten nimmt es diese Farben in umgekehrter Reihenfolge an. Wird die Arbeit in Luft ausgeführt, so entsteht etwas Oxyd. Die mennigrothe Modification des Sulfids wird durch Erhitzen in der Regel in die citronengelbe verwandelt; doch finden auch Ausnahmen statt, wie auch mitunter die gelbe Modification in die rothe übergeht. Die gelbe Modification wird beim Erhitzen im Luftstrom schneller abgeröstet als die rothe. Uebrigens nimmt Buchner an, daß auch 2 verschiedene Modificationen des Cadmiumhydroxyds existiren, denen die Sulfidmodificationen entsprechen. N. v. Klobukow hat die Arbeit über die auf nassem Wege entstehenden Modificationen des Cadmiumsulfids[1]) wieder aufgenommen. Er kommt dabei zu dem Schlusse, daß diese Modificationen nicht polymer oder metamer sind und daß es deren mehr als zwei giebt, welche durch Wärme, chemische Agentien, Reibung, Druck, nascirenden Wasserstoff u. s. w. in einander übergeführt werden können. Die gelbe Modification besitzt D = 3·906—4·147 und die rothe D = 4·302—4·513 bei 17°. Diese Zahlen sind wegen der geringen anhaftenden Salzmengen gegenüber denen für reines Sulfid ein wenig zu niedrig. Die Modificationen zeigten auch mikroskopisch verschiedenen Befund, indem man 2, vielleicht auch mehr Krystallformen unterscheiden konnte. Das gelbe Sulfid geht durch Reibung oder Druck allmählich in das rothe

---

1) Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) 39. 1889 S. 412.

über, ebenso durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff. Auch Klobukow constatirte die Existenz zweier Hydroxydmodificationen, einer amorphen und einer krystallinischen.

Cadmiumsalze. — Ueber Cadmiumjodid CdJ_2 berichten F. W. Clarke und E. A. Kebler[1]. Sie haben gefunden, daß dasselbe in zwei Modificationen existirt. Erhitzt man äquivalente Mengen von Cadmium und Jod miteinander und zwar im geschlossenen luftleeren Rohre, so erhält man weißes Cadmiumjodid mit D = 5·543 (bez. auf Wasser von + 4°); durch Digestion der beiden Componenten unter Wasser entsteht CdJ_2 mit D = 5·622. Auch durch Abdampfen von schwefelsaurem Cadmium mit Jodkalium und Ausziehen des Rückstands mit Alkohol erhält man ein Jodcadmium mit D = 5·66. Diese Zahlen stimmen genügend überein. Löst man aber Cadmium oder kohlensaures Cadmium in Jodwasserstoffsäure und bringt die Lösungen zur Krystallisation, so resultirt Cadmiumjodid mit D = 4·612 bis 4·688, welches bräunlich gefärbt ist und schon bei 40° an Gewicht verliert, während die weiße Modification unter 250° ihr Gewicht nicht verändert. — Weiter gelang es den Genannten ein Cadmiumquecksilberjodid $CdJ_2, 3HgCl_2$ in goldgelben Blättchen darzustellen. — Wird eine Lösung von Cadmiumchlorid mit Marmorstücken im zugeschmolzenen Rohre auf 200° erhitzt, so findet nach A. de Schulten[2] die folgende Reaction statt: $2CdCl_2 + CaCO_3 + H_2O = CaCl_2 + CO_2 + 2Cd(OH)Cl$, d. h. es entsteht ein Cadmiumoxychlorid, welches kleine hexagonale Kryställchen bildet. Dieselben verlieren erst in dunkler Rothgluth Wasser und gehen hierbei in zum Theil sich verflüchtigendes Chlorid und schwarzes Cadmiumoxyd über. Das Oxychlorid besitzt D = 4·56 bei 15°. Es läßt sich auch darstellen durch Wechselwirkung von Cadmiumchlorid und Cadmiumhydroxyd bei 200° im geschlossenen Rohre. In ähnlicher Weise wie das Oxychlorid läßt sich auch ein Cadmiumoxybromid $Cd(OH)Br$ bereiten, welches D = 4·87 bei 15° besitzt.

Ein basisches Cadmiumnitrat $Cd(OH)NO_3 + H_2O$ erhält man nach H. Klinger[3] mitunter, wenn man Blei-

1) Chem. News 48. 1883 p. 297.
2) Compt. rend. 106. 1888 p. 1674.
3) Berl. Ber. 16. 1883 S. 997.

oxydhydrat in eine heiße Cadmiumnitratlösung einträgt, aus dem Filtrat das basische Bleinitrat auskrystallisiren läßt und die Mutterlauge von diesem sich selbst überläßt. Noch leichter entsteht das Salz beim Eintragen von Cadmiumhydroxyd in eine heiße Lösung von salpetersaurem Cadmium. Es krystallisirt in irisirenden, scheinbar rhombischen Täfelchen, die im trocknen Zustande eine atlasglänzende Krystallmasse bilden. Bei 120 bis 130° verliert es Krystallwasser. — J. Habermann hat einige basische Cadmiumsalze erhalten, indem er in die kochende Lösung des neutralen Salzes so lange sehr verdünnte Ammoniaklösung eintröpfelte, als noch ein Niederschlag entstand[1]. Die entstehenden Niederschläge waren basische Salze, von denen die folgenden drei erhalten wurden: Cadmiumoxychlorid $Cd_2OCl_2 + H_2O$; basisches Cadmiumnitrat $12CdO, N_2O_5, 11H_2O$; basisches Cadmiumsulfat $Cd_2OSO_4 + H_2O$. Auch H. L. Wells hat basische Cadmiumnitrate dargestellt[2]. Fügt man Cadmiumoxyd zu einer heißen concentrirten Lösung von Cadmiumnitrat, so entsteht das Salz $Cd_2O(NO_3)_2 + 3H_2O$, welches beim Waschen mit Wasser immer basischer wird, beim Waschen mit heißen Wasser Cadmiumhydroxyd als Rückstand hinterläßt.

Die Phosphate und Arsenate des Cadmiums hat A. de Schulten studirt[3]. Fällt man eine Cadmiumsalzlösung mit neutralem Natriumphosphat, so scheidet sich das neutrale Phosphat $Cd_3(PO_4)_2$ ab. Benutzt man dagegen zur Fällung das gewöhnliche phosphorsaure Natron Na_2HPO_4, so entsteht ein zuerst amorphes, sehr bald krystallinisches Präcipitat $5CdO, 2P_2O_5, 5H_2O$, welches kleine hexagonale Prismen bildet und $D = 4{\cdot}15$ bei 15° besitzt. Erst bei Rothgluth verliert das Salz sein Wasser und in Weißgluth schmilzt es. Löst man es in verdünnter Phosphorsäure auf und läßt dann bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so erhält man große monokline Prismen des Salzes $Cd(H_2PO_4)_2 + 2H_2O$ mit $D = 2{\cdot}74$, welche bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und durch Wasser unter Abscheidung von $5CdO, 2P_2O_5, 5H_2O$ zersetzt werden. Weiter wurden die Verbindungen $3Cd_3(PO_4)_2$,

1) Chem. Centralbl. (3) 15. 1884. S. 769.
2) Ebendas. 18. 1887 S. 1339.
3) Bull. Soc. Chim. (3) 1. 1889 p. 472.

$CdCl_2$ und $3Cd_3(PO_4)_2$, $CdBr_2$ erhalten; bei der Herstellung der letzteren entsteht auch das Pyrophosphat $Cd_2P_2O_7$ in Blättchen mit D = 4·965 bei 15°. — Wird ein Cadmiumsalz mit saurem Natriumarsenat Na_2HAsO_4 gefällt, so entsteht die amorphe Verbindung $5CdO, 2As_2O_5, 5H_2O$. Dieselbe löst sich in verdünnter Arsensäure; wird eine solche kalt gesättigte Lösung im Wasserbad erhitzt, so scheiden sich Kryställchen des sauren Cadmiumarsenats $CdHAsO_4 + H_2O$ ab; wird die Lösung aber bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, so erhält man große monokline Krystalle von $Cd(H_2AsO_4)_2 + 2H_2O$, welche D = 3·241 bei 15° besitzen und zwischen 70—80° ihr Krystallwasser verlieren. Durch Wasser wird das Salz zersetzt. Auch die Verbindungen $3Cd_3(AsO_4)_2, CdCl_2$ und $3Cd_3(AsO_4)_2, CdBr_2$, sowie das Pyroarsenat $Cd_2As_2O_7$ wurden dargestellt; letzteres gleicht gänzlich dem Cadmiumpyrophosphat.

Interessant ist die von G. Viard angezeigte Existenz eines Cadmiumchromits $CdO, Cr_2O_3 = CdCr_2O_4$ [1]), welches bei der Wechselwirkung zwischen Cadmiumchloriddämpfen und Kaliumbichromat bei Weißgluth in einer neutralen Atmosphäre entsteht. Es bildet mikroskopische Octaëder von schwarzer Farbe, welche Glas ritzen. Das Pulver des Chromits ist graugrün gefärbt. Säuren greifen die Verbindung nicht an. Die Verbindung ist dem Chromeisenstein $FeCr_2O_4$ analog zusammengesetzt.

Endlich sei der von G. André [2]) beschriebenen Ammoniakverbindungen von Cadmiumsalzen gedacht, welche man beim Auflösen der Salze in Ammoniak erhält. Es wurden im einzelnen die folgenden Verbindungen erhalten: $CdCl_2, 5NH_3$; $CdCl_2, 4NH_3, H_2O$; $2CdCl_2, 6NH_3, H_2O$; $CdSO_4, 4NH_3, 2H_2O$; $Cd(NO_3)_2, 6NH_3, H_2O$ u. s. w. Im Uebrigen bieten diese Körper nur ein untergeordnetes Interesse.

Platin.

Die Hauptfundstätte für Platin in Europa bildet der Ural. Wie A. Katterfield mittheilt, wurde das erste Platin 1822 beim Goldwaschen in Werch-Issetsk durch Zufall gefunden;

---

1) Bull. Soc. Chim. (3) 2. 1889 p. 333.
2) Compt. rend. 104. 1887 p. 908. 987.

die Ausbeutung begann jedoch erst 1825, als im Bezirk der Hütte Nishne-Tagilsk eine reiche Platinseife entdeckt worden war. Zu Anfang der vierziger Jahre hatte die Ausbeute eine beträchtliche Höhe erreicht, weil damals in Rußland Platinmünzen geprägt wurden; mit dem Aufhören dieser Prägung sank auch die Production. Die Bergwerke von Tagilsk liefern auch heute noch die Hauptmasse des Platins, weil dort der Sand sehr platinhaltig ist. Im Ganzen giebt es 5 russische Platinwerke, sämmtlich im Gouvernement Perm. In den Jahren 1875—1879 wurden durchschnittlich jährlich 112 Pud = 1835 kg Platin gewonnen; doch ist die Production im Steigen begriffen, so daß 1880 Rußland selbst 133 Pud verbrauchte und 80 Pud ausführte. In Petersburg giebt es zwei Fabriken für Verarbeitung des Platins.[1]) — Das Platinerz, gewöhnlich in Form von Sand in den Handel gebracht, enthält 65—80% Platin, daneben Eisen, Kupfer u. s. w. T. Wilm[2]) macht auf die Eigenschaft desselben, vom Magneten mehr oder minder angezogen zu werden, aufmerksam. Da der Eisengehalt in der Regel zwischen 4 und 13% schwankt, so ist diese magnetische Eigenschaft wohl kaum ausschließlich ihm zuzuschreiben, zumal einige Platinerze mit verhältnißmäßig hohem Eisengehalt gar nicht magnetisch waren. Eine Ausscheidung des stärker eisenhaltigen von dem platinreichen Erze läßt sich also mit den Magneten nicht erzielen. — F. W. Clarke und C. Catlett[3]) fanden in einem canadischen Nickelerz von Sudbury, Ontario, welches Nickel, Eisen, Kupfer, Schwefel und Kieselsäure enthielt, der Hauptsache nach aber in seiner Zusammensetzung der Formel Ni_4S_5 oder Ni_3FeS_5 entsprach, gewisse Mengen von Platin, nämlich zwischen 0·006 und 0·024% Pt, was eine große Seltenheit bildet.

Atomgewicht des Platins.[4]) — Im Jahre 1881 erhielt Seubert als Ergebniß seiner Untersuchung des Kalium- und Ammoniumplatinchlorids den Werth 194·46 als Atom-

1) Ind. Ztg. 25. 1884 S. 153. — Chem. Centralbl. (3) 16. 1885 S. 367.
2) Berl. Ber. 16. 1883 S. 664.
3) Chem. News 59. 1889 p. 294.
4) Berl. Ber. 17. 1884. S. 2962. — Chem. Centralbl. (3) 19. 1888 S. 302. — Berl. Ber. 21. 1888 S. 2179.

gewicht des Platins. W. Halberstadt hat die Untersuchung wieder aufgenommen und Platinbromid, Ammoniumplatinbromid, Kaliumplatinbromid, Ammoniumplatinchlorid und Kaliumplatinchlorid analysirt. Er fand Pt = 194·57592 als Durchschnitt seiner 38 Bestimmungen. W. Dittmar und T. Mac Arthur gelangen auf Grund einer Kritik der früheren Atomgewichtsbestimmungen und eigner Untersuchungen über die Salze der Platinchloridchlorwasserstoffsäure (H_2PtCl_6) zu dem Schlusse, daß die gewöhnlich angenommenen Zahlen zu niedrig seien, das wahre Atomgewicht des Platins vielmehr bei ungefähr 196 liege; doch halten sie auch diesen Werth für nicht stets richtig, sondern nach Art der Bestimmung variabel. Gegenüber diesen Ausführungen hält jedoch K. Seubert die Richtigkeit seiner Untersuchungen aufrecht, wonach Pt = 194·5 (bezogen auf O = 15·96) oder für Umrechnung auf luftleeren Raum = 194·3 ist. Hierdurch ist bewiesen, daß Platin ein kleineres Atomgewicht als Gold hat und im natürlichen System zwischen Iridium und Gold zu stehen kommt, wie man bereits angenommen hatte. Die Berechnung des Chlorkaliums oder Chlorammoniums aus den in üblicher Weise dargestellten Salzen K_2PtCl_6 und $(NH_4)_2PtCl_6$ kann allerdings mit dem Werthe 194·3 für Platin nicht richtig durchgeführt werden, weil diese Methoden mit constanten Fehlerquellen behaftet sind. Es muß also für jede derartige Methode ein besondrer empirischer Factor berechnet werden. Als Atomgewicht im wissenschaftliche Sinne kann aber der hieraus abgeleitete Werth 198·6 unter keinen Umständen gelten.

Eigenschaften des Platins. — Für die außerordentliche Ductilität des Platins giebt die von H. F. Read [1]) mitgetheilte Thatsache einen Beweis, daß man Platindraht von nicht mehr sichtbarer Feinheit herstellen kann. Derselbe ist nur durch das Gefühl und gegen einen weißen Untergrund mit dem Vergrößerungsglas wahrnehmbar. Die Herstellung geschieht so, daß man den Platindraht in Silberstäbchen fest einschließt und dann auszieht; das Silber wird schließlich mit Salpetersäure weggelöst. Der feine Draht sollte die zu Fadenkreuzen in Fernrohren verwendeten Spinnweben er-

1) Chem. Centralbl. (3) 16. 1885 S. 832.

setzen, erwies sich aber als zu fein für diesen Zweck. — Auf verschiedenem Wege dargestelltes Platinmohr (Platinschwarz) zeigt sehr verschiedene Wirksamkeit. Nach O. Loew[1]) erhielt man ein sehr brauchbares Präparat auf folgende Weise. 50 g Platinchlorid löst man im Wasser zu 50—60 ccm auf und mischt 70 ccm Methylaldehyd (HCOH; 40—45 procentig) zu. Nunmehr kühlt man fortgesetzt gut und trägt 50 g Aetznatron, in 50 g Wasser gelöst, ein. Nach 12 Stunden filtrirt man ab, und wäscht aus, bis das Ablaufende tiefschwarz gefärbt erscheint. Alsdann überläßt man den Platinmohr sich selbst; er erwärmt sich unter knisterndem Geräusch auf 36—40°. Erst wenn er wieder abgekühlt ist, wäscht man fertig und trocknet schließlich über Schwefelsäure. — Das Löthen und Ausbessern schadhafter Platingefäße kann in der Weise geschehen, daß man die zu löthende Stelle in der Gasflamme rothglühend macht, dann ein Blech auflegt und die Knallgasflamme darauf richtet, bis das Blech schmilzt. Hierbei bildet sich eine kleine Platinkugel, welche schließlich unter Sprühen zerfließt. Jetzt ist die Löthung beendet. Nach dem Erkalten entfernt man vortretende Theile mit einer Feile und glättet mit Smirgelpapier.[2]) J. W. Pratt empfiehlt dagegen, die beschädigte Stelle mit trocknem Goldchlorid ($AuCl_3$) zu bedecken, dieses dann allmählich bis 200° zu erhitzen, wobei es im geschmolzenen Zustande die Oeffnung oder dgl. m. ausfüllt und hierauf durch stärkere Hitze die Zersetzung des Salzes zu Chlor und Gold zu bewirken. Vor dem Löthrohr oder dem Gasgebläse schmilzt alsdann das Gold und bewirkt die Lösung. Länger als bis zum Schmelzen des Goldes darf man nicht erhitzen, da sonst Gold-Platinlegirungen entstehen, die wegschmelzen. Auch läßt sich das Gefäß später natürlich nicht in Temperaturen verwenden, die über der Schmelztemperatur des Goldes liegen.

Legirungen des Platins. — Eine Legirung von Platin mit Kupfer und Palladium erhält man, wenn man 225 g Kupfer und 30 g Platin unter Borax drei Stunden lang verschmilzt, dann 30 g Palladium einträgt und das Gefäß in einer Flamme weiter erhitzt, bis völlig gleichmäßige Ver-

1) Berl. Ber. 23. 1890. S. 289.

2) Dingl. p. J. 258. 1885 S. 74. — Chem. News 61. 1885 p. 181.

mischung entstanden ist.[1]) — Eine Kupferzinkplatinlegirung aus 16 Thl. Kupfer, 1 Thl. Zink und 7 Thl. Platin ist dem Golde so ähnlich, daß dieselbe ihres Aussehens, wie ihrer Ductilität wegen zur Erzeugung von Schmuck u. s. w. verwendet wird. Die Legirung verliert ihre Geschmeidigkeit durch den geringsten Eisengehalt. An der Luft und in Salpetersäure ändert sie sich nicht. Bei der Darstellung verschmilzt man zuerst Platin und Kupfer unter Kohle und Borax, zieht dann den Tiegel vom Feuer und rührt das Zink ein.[2]) — Krystallisirte Platin-Zinnlegirungen hat H. Debray[3]) hergestellt. Man schmilzt das Platin in Form von Mohr mit dem 20—50fachen Gewichte an Zinn im Porzellantiegel ein und übergießt die (etwa 2 procentige) Legirung mit sehr verdünnter Salzsäure. Die Legirung bedeckt sich mit glänzenden Krystallblättchen, deren Zusammensetzung recht gut der Formel $PtSn_4$ entspricht (29—29·5%Pt, 71—70·5% Sn). — Ueber eine eigenthümliche Erscheinung bei Goldplatinlegirungen berichtet E. Matthey.[4]) Es ist bekannt, daß beim Abkühlen geschmolzener Legirungen unter Umständen einzelne Metalle sich ausscheiden, sei es im Inneren der Legirung, sei es auf der Außenseite der erstarrten Masse. Man nennt dies das Ausblühen der Metalle (liquation). Goldlegirungen zeigen diese Erscheinung indessen in der Regel nicht. Wird eine Goldsilberlegirung, die ein wenig Platin enthält, der Scheidung mit Schwefelsäure unterworfen, so bleibt das Platin beim Golde zurück. Wird letzteres geschmolzen, so legirt es sich also mit dem Platin. Beim Erkalten dieser Legirung scheidet sich aber das Platin in der Weise aus, daß der Platingehalt der Legirung nach dem Inneren des Barrens zunimmt. — Endlich sei auf das Amalgam des Platins hingewiesen, welches nach M. Krouchkoll entsteht, wenn man eine mit kochender Salpetersäure gereinigte, einigemale weißglühend gemachte Platinplatte in Quecksilber senkt. Nicht gereinigtes Platin amalgamirt sich hierbei nicht.[5])

Verwendung des Platins. — Die Hauptverwendung

1) Beibl. Ann. Phys. Chem. 7. 1883 S. 872.
2) Chem. Centralbl. (3) 16. 1885 S. 813.
3) Compt. rend. 104. 1887 p. 1470.
4) Chem. News 61. 1890. p. 111.
5) Beibl. Ann. Phys. Chem. 8. 1884 S. 655.

findet das Platin zur Herstellung von chemischen Geräthschaften für Laboratoriums- wie Fabrikzwecke, zur Erzeugung von Draht und Blech, die für physikalische und chemische, in neuerer Zeit insbesondere elektrotechnische Zwecke benutzt werden, und endlich zur Darstellung der wenigen Salze, die im Laboratorium oder zu technischen Zwecken Verwendung finden. In letzterer Hinsicht kommen in neuerer Zeit bei der Platinisirung und dem Platindruck größere Mengen zum Verbrauch. — Ueber das Verplatiniren von Metall, Glas, Porzellan u. s. w. hat M. Herzog Mittheilungen gemacht [1]). Platinchloridlösung wird mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag mit borsaurem Blei unter Zusatz von Wasser innigst gemischt. Metallene Gegenstände werden mit dem Präparat einfach bestrichen, worauf man in einer Eisenblechmuffel stark erhitzt. Für Porzellan nimmt man dagegen direct Platinchloridlösung und bestreicht das unglasirte Porzellan damit, worauf man glüht; die Arbeit muß für dickeren Platinüberzug mehrfach wiederholt werden. Auch Chamotte läßt sich in gleicher Weise behandeln. Auf nassem Wege kann man Platinüberzüge herstellen, indem man die metallenen Gegenstände mit Platinlösungen kocht, z. B. Kupfer oder Messing mit einer Lösung von 8 Thl. Salmiak und 1 Thl. Ammoniumplatinchlorid in 32—40 Thl. Wasser; Eisen mit einer alkoholischen Platinchloridlösung u. s. w. Die verplatinirten Gegenstände werden gewaschen, getrocknet und mit Kreide geputzt. Endlich lassen sich polirte Metallgegenstände auch kalt und trocken verplatiniren, indem man ein angefeuchtetes Gemisch aus gleichen Theilen Platinsalmiak und Weinstein aufreibt. Zum galvanischen Verplatiniren lassen sich eine mit Natronlauge versetzte Auflösung von Natriumplatinchlorid oder eine ammoniakalische Platinsalmiaklösung verwenden; am besten ist jedoch die platinreiche Auflösung, welche entsteht, wenn man Platinsalmiak mit einer wässrigen Lösung von citronensaurem Natrium schüttelt. Aus der letztgenannten Flüssigkeit erhält man schon durch den Strom zweier Bunsenelemente einen schönen, glänzenden und festhaftenden Platinüberzug. — Platinspiegel werden so erzeugt, daß man die Rückseite des Spiegelglases mit einem Gemisch aus Platinchlorid, Lavendelöl, Bleiglätte

---

1) Ind. Ztg. 26. 1885 S. 116.

und borsaurem Bleioxyd gleichmäßig bestreicht, dann das Ganze trocknet und in besondren Muffeln glüht. Das Platin wird reducirt und giebt einen glänzenden, jedoch nicht sehr hellen Spiegel. (Bei dieser Gelegenheit sei darauf aufmerksam gemacht, daß man nach einem nicht näher bekannten Verfahren Platinspiegel herstellen kann, die gegen einen dunklen Hintergrund gehalten spiegeln, dagegen gegen Licht gestellt mit grauem Schleier durchsichtig sind. Das Verfahren ist nicht — wie man in diesen Tagen in den Zeitungen las — neu, sondern schon seit den 70er Jahren in Paris in Verwendung gewesen.) — Ueber die galvanische Verplatinirung hat W. H. Wahl[1]) sehr ausführliche Studien angestellt, aus denen nur folgendes hervorgehoben werden soll. Die Hauptschwierigkeit der technischen Anwendung dieses Verfahrens liegt darin, daß man wohl mit ziemlicher Leichtigkeit an der Kathode aus der Platinsalzlösung das Platin abscheiden, aber an der Anode nicht, wie bei andren galvanischen Metallisirungen, die gleiche Menge Platin lösen kann. Deshalb nimmt das Bad fortgesetzt an Concentration und Electricitätsleitungsfähigkeit ab. Besteht die Kathode aus Platin in dichter Form, die Anode aus Platinschwamm und das Bad aus starker Salzsäure, so wird allerdings das Platin der Anode gelöst und als Schwamm an der Kathode abgelagert; aber hierzu sind viel zu starke Ströme nöthig, als daß dies Verfahren technisch verwendbar wäre. Dagegen kann man die Concentration des Bades erhalten, wenn man Platinhydroxyd in das Bad einträgt, und auf diese Weise geht die Verplatinirung ruhig weiter. Man löst 113·4 g Aetzkali in 1·14 Lit. destillirtem Wasser und trägt nach und nach 57·4 g Platinhydroxyd ein, bis dasselbe sich gelöst hat. Hierauf fügt man 113·4 g Aetzkali in 1·14 Lit. Wasser zu und verdünnt schließlich die ganze Lösung auf 4·54 Lit. Bei der Electrolyse ist ein Strom von zwei Volts zu verwenden; der Ueberzug fällt auf polirtem Kupfer oder Messing fast silberweiß aus. Die Anode wird aus Platin oder Kohle hergestellt. Die Arbeit geht am besten vor sich, wenn man das Bad mäßig erwärmt. In das Bad hängt man ein Säckchen mit Platinhydroxyd ein. Gegenstände von Stahl, Nickel, Zinn, Zink oder Neusilber

---

1) Chem. News 62. 1890 p. 33. 40.

pfert man, ehe man sie verplatinirt. — Ein andres eben=
gutes Bad ist eine gesättigte Lösung von Platinioxalat,
:r noch ungelöstes oxalsaures Platin sich befindet. Auch
minder lösliche Kaliumplatinoxalat ist verwendbar. Der
rzug, welchen man in den Oxalatbädern gewinnt, ist härter
er aus dem Alkaliplatinatbade. — Endlich liefern auch Bäder
phosphorsaurem Platin, in denen Platinhydroxyd suspendirt
ausgezeichnete Resultate. — Ueber den schon erwähnten
tographischen Platindruck haben u. A. C. A. Reed=
ı und Pizzighelli berichtet.[1]) Man erzeugt zuerst durch
chtung mit im Lichte leicht reducirbarem oxalsaurem Eisen=
ein Eisenbild und verwandelt dies durch Kaliumplatin=
:ür in ein Platinbild. Von den Methoden der Entwick=
ʒ wird hauptsächlich die angewendet, bei welcher das Papier
einer Mischung von Ferrioxalat und Kaliumplatinchlorür
parirt ist und in einer Lösung von oxal= oder citronen=
:em Kalium entwickelt wird. Die Bilder sind glanzlos und
eln den sog. Photogravüren oder auch feineren Zeichnungen
schwarzer Kreide.

Platinmetalloidverbindungen. — Es ist schon
ge bekannt, daß Kohlenstoff und Silicium sich mit Platin
binden, sobald man sie in Knallgasgebläse mit einander
itzt. A. B. Griffiths hat den Nachweis geführt, daß
atinkohlenstoff oder Platincarbid auch bei verhält=
ßmäßig niedriger Temperatur erhalten werden kann[2]). Be=
ıckt man kleine hessische Tiegel mit Holzkohle und kleinen
atinblechstücken, kittet den Deckel auf und erhitzt nun die Tiegel
einem gewöhnlichen metallurgischen Laboratoriumsofen mit
ıthracitfeuerung, jedoch ohne Anwendung eines Gebläses,
s zur höchsten erreichbaren Temperatur, so nimmt das Platin
ohlenstoff auf und schmilzt. Werden die erkalteten Tiegel
öffnet und entleert, so findet man kleine Kohlenstoffplatin=
geln, welche beim Kochen mit Königswasser Graphit unge=
st hinterlassen. Sonach kann man Platin bei verhältnismäßig
:edrigen Temperaturen schmelzen, wenn man Kohle zugegen
ıt. Es entsteht dabei Kohlenstoffplatin mit allerdings nur

1) Chem. Centralbl. (3) 16. 1885. S. 156. — 60. 1. 1889 S. 87.
2) Chem. News 51. 1885 p. 97.

niedrigem Kohlenstoffgehalt (wenig über 1% C), der bei langsamem Erkalten in Form von Graphit krystallisirt, also vielleicht nur in geschmolzenem Zustande an das Platin gebunden bleibt. — Ein Platinsulfocarbid von der Zusammensetzung $C\begin{matrix} /Pt=S \\ \backslash Pt=S \end{matrix}$ hat P. Schützenberger[1]) erhalten, als er mit Schwefelkohlenstoffdampf beladenen Stickstoff oder Wasserstoff durch auf 400—450° erhitzten Platinschwamm leitete. Der letztere absorbirte allen Schwefelkohlenstoff und verwandelte sich dabei in ein schwarzes Pulver, welches indessen nach dem Zerreiben und abermaligen Einfüllen in die Absorptionsröhre von neuem Schwefelkohlenstoff aufnahm. Schließlich resultirte die Verbindung $C(PtS)_2$. Das Sulfocarbid wird von Salz- oder Salpetersäure in der Hitze gar nicht, von Königswasser nur wenig angegriffen. In trocknem Sauerstoff fängt beim Erhitzen das Sulfocarbid zu glühen an und verliert den C als CO_2, den S als SO_2, so daß reines Platin zurückbleibt. — Platinarsenid kann man nach D. Tivoli leicht erhalten, indem man zunächst mit wasserstoffhaltigem Arsenwasserstoff aus verdünnter Platinchloridlösung ein Platinhydroxyarsenid $Pt\begin{matrix} /\!\!/ As \\ \backslash OH \end{matrix}$ fällt: $PtCl_4 + H_3As + H_2O = Pt(OH)As + 4HCl$; dieses alsdann bei 120—130° trocknet und im Kohlensäurestrom erhitzt: $6Pt(OH)As = As_2O_3 + 3H_2O + 2Pt_3As_2$. Das Platinarsenid Pt_3As_2 zersetzt sich beim sehr starken Erhitzen in Luft, wobei Platinschwamm hinterbleibt[2]). — Was das Siliciumplatin oder Platinsilicid angeht, so ist bekannt, daß es sich bildet, wenn Silicium im Augenblicke des Freiwerdens mit Platin zusammentrifft. H. N. Warren[3]) macht aber darauf aufmerksam, daß dies durchaus nicht der einzige Weg ist, die Verbindung zu erhalten. Sie entsteht auch, wenn man graphitisches Silicium mit Platin zu heller Rothgluth erhitzt, wobei ein in Rothgluth schmelzender, krystallinisch brechender Regulus des Silicids sich bildet, der in Säuren schwer löslich ist. Noch einfacher ist es, eine Mischung

1) Compt. rend. 111. 1890 p. 391.
2) Chem. Centralbl. (3) 17. 1886. S. 570.
3) Chem. News 60. 1889. p. 5.

von amorphem Silicium und Platinmohr unter einer Schicht von Kieselfluorkalium im verschlossenen Tiegel zu glühen. Hierbei erhält man ein Siliciumplatin mit 10 % Si.

Platinsalze. — Das gewöhnliche **Platinchlorid** des Laboratoriums besitzt eine der Formel $PtCl_4 + 2HCl + 6H_2O$ entsprechende Zusammensetzung, ist also eine **Platinchloridchlorwasserstoff-** oder **Chloroplatinsäure** $H_2PtCl_6 + 6H_2O$. Das wirkliche Platinchlorid hat zuerst **Norton** hergestellt und ihm die Formel $PtCl_4 + 5H_2O$ zugeschrieben. Nach R. **Engel**[1]) ist dagegen die richtige Formel $PtCl_4 + 4H_2O$ und die einfachste Darstellungsweise der Verbindung die, in einer Lösung von Platinchloridchlorwasserstoffsäure die den 2 Wasserstoffatomen des Moleküls H_2PtCl_6 äquivalente Platinmenge in Form von Platinoxyd aufzulösen. Wird die Lösung verdampft, so krystallisirt das Salz in nicht zerfließlichen, guten Krystallen aus. Es vereinigt sich mit HCl erst bei 50° zu $H_2PtCl_6 + 6H_2O$. Das **wasserfreie Platinchlorid** hat in eigenthümlicher Weise L. **Pigeon** erhalten.[2]) Er vermischte 1 g Platinschwamm mit ungefähr der äquivalenten Menge ($Pt : Se_2$) Selen, gab das Gemisch in ein starkes Reagensglas und füllte dasselbe zu einem Drittel mit Arsentrichlorid. Alsdann leitete er nach dem Boden des Rohres einen schnellen Strom von trocknem Chlor und erhitzte die Mischung im Oelbade bis zum Sieden. Es entsteht eine orangefarbige Lösung, die man im Chlorstrome erkalten läßt. Die erkaltete Lösung wird dann im Oelbade eine Stunde lang auf 250° erhitzt. Hierbei entweicht die Hauptmasse des Arsentrichlorids; beim Erkalten scheiden sich gelblichrothe Krystallmassen aus, die man durch Decantiren von der Flüssigkeit trennt und bei 100° im luftleeren Raume von den letzten Resten des $AsCl_3$ befreit. Der trockne Rückstand besteht aus einer Verbindung von $PtCl_4$ und $SeCl_2$. Man erhitzt denselben im Chlorstrome nach und nach auf 360°; das Selenchlorid verflüchtigt sich und Platinchlorid im wasserfreien Zustande bleibt zurück. Dasselbe bildet ein braunes, sehr hygroskopisches Pulver, welches sich im Wasser leicht auflöst und bei gegen 440° zu Platinchlorür $PtCl_2$ zersetzt;

1) Bull. Soc. Chim. (N. S.) 50. 1888. p. 100.
2) Compt. rend. 108. 1889. p. 1009.

letzteres ist in Salzsäure unlöslich. — Die reine Platinchloridchlorwasserstoffsäure erhält man nach F. Stolba[1]) wenn man Platinsalmiak $(NH_4)_2PtCl_6$ lange Zeit in einer Porzellanschale mit überschüssigem Königswasser kocht und dann die Lösung unter fortwährend erneuertem Salzsäurezusatz (zur Verjagung der Salpetersäure) eindampft. Diese schon längst bekannte Platinchloridchlorwasserstoffsäure krystallisirt mit 6 Molekülen Krystallwasser. L. Pigeon[2]) hat jedoch auch Verbindungen mit $4H_2O$ und $2H_2O$ erhalten. Erstere entsteht beim Versetzen der concentrirten Lösung von $H_2PtCl_6 + 6H_2O$ mit viel Schwefelsäure als gelber krystallinischer Niederschlag von großer Hygroskopität, letztere beim Erhitzen der gewöhnlichen Säure im Vacuum über Aetzkali bei 100° als röthlichbraune krystallisirte Masse, die bei 200° wasserfrei wird.

Ueber das Platinbromid und seine Doppelsalze hat W. Halberstadt (an der schon angeführten Stelle) ausführliche Mittheilungen veröffentlicht. Erhitzt man Platinschwamm mit Bromwasserstoffsäure und Brom im geschlossenen Glasrohre, so entsteht Wasserstoffplatinbromid oder Platinbromidbromwasserstoffsäure H_2PtBr_6. Wird die Lösung derselben eingedampft und der Rückstand so lange auf 180—200° erhitzt, als noch HBr weggeht, so hinterbleibt Platinbromid im Gemisch mit etwas Bromür. Ersteres kann man von letzterem durch Wasser weglösen. Das Platinbromid ist dunkelbraun, nicht hygroskopisch, in Wasser schwer löslich (bei 20° nur 0·41 g in 100 g der gesättigten Lösung), dagegen in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Die alkoholische Lösung scheidet beim Erwärmen Platinmohr ab. Mit Bromalkalien, doch auch mit andren Metallbromiden entstehen krystallinische Niederschläge. Das Ammoniumplatinbromid $(NH_4)_2PtBr_6$ bildet kleine carmoisinrothe, in Wasser schwer lösliche, octaëdrische Krystalle; die bei 20° gesättigte Lösung enthält 0·59% des trocknen Salzes. Das Kaliumplatinbromid K_2PtBr_6 krystallisirt in schönen rothen Octaëdern, von denen die bei 20° gesättigte Lösung 2·02% enthält.

Ein Platinfluorid darzustellen, ist H. Moissan,[3])

1) Chem. Centralbl. (3) 19. 1888 S. 1024.
2) Compt. rend. 112. 1891 p. 1218.
3) Compt. rend. 109. 1890 p. 807.

dem Entdecker des Fluors, gelungen (vergl. Jahrb. 24. 1888 S. 244. 257.). Das Platin wird bei 500—600° oder bei dunkler Rothgluth vom Fluor lebhaft angegriffen; es entstehen rothbraune geschmolzene Massen oder kleine röthlichgelbe Kryställchen von enormer Hygroskopität. Im Wasser löst sich das Salz leicht, zersetzt sich aber sofort unter Abscheidung des Hydroxyds $Pt(OH)_4$. Bei lebhafter Rothgluth zersetzt sich die Fluorverbindung unter Zurücklassung von Platin, welches krystallisirt ist. Die Zusammensetzung des Fluorids entspricht der Formel PtF_4. — Einige Platinsalze von Oxysäuren hat E. Prost[1]) dargestellt; dieselben sind ausnahmslos, der gewöhnlichen Bezeichnungsweise folgend, basisch. Erhalten wurden sie im allgemeinen durch Lösen des Platinhydroxyds in den betreffenden Säuren und Abdampfen der Lösung. Das Platininitrat besitzt die Formel $Pt(NO_3)_2, 3PtO_2 + 5H_2O$ und bildet eine röthliche, im Wasser unlösliche Masse. Wird die salpetersaure Lösung mit Wasser versetzt, so scheiden sich Hydrate des Platins von verschiedener Zusammensetzung ab: $Pt(OH)_4 + H_2O$, $Pt_3O_4 + 9H_2O$ und $Pt_5O_{11} + 11H_2O$. Ein basisch überchlorsaures Platin hatte die Zusammensetzung $Pt_6O_5(ClO_4) + 15H_2O$, während zwei verschiedene Platinisulfate erhalten wurden: $Pt(OH)_2SO_4, 4Pt(OH)_4 + 3H_2O$ und $Pt_8O_{13}(SO_4) + 16H_2O$. Endlich gelang es auch, einige Doppelsulfate herzustellen, welche braune Pulver bildeten: $2(NH_4)_2SO_4, Pt_8(SO_4)_3 + 25H_2O$; $3K_2SO_4, (PtO)_{10}(SO_4)_2 + 34H_2O$ u. s. w.

Platin- und Kohlenoxydverbindungen.[2]) — Von Schützenberger wurde durch Erhitzen von Platinochlorid (Platinchlorür $PtCl_2$) in Kohlenoxydgas auf 250° die Verbindung $(CO)_3PtCl_2$ als flüchtige, orangegelbe Nadeln bildende Verbindung erhalten, aus der man durch verschiedene Operationen auch zu den beiden Körpern $(CO)_2PtCl_2$ und $(CO)PtCl_2$ gelangen konnte. Als W. Pullinger Platinschwamm zuerst im Chlor-, dann im Kohlenoxydstrom erhitzte, blieb nach dem Abdestilliren von $(CO)_3PtCl_2$ eine nicht flüchtige, in der Hitze rothe, in der Kälte gelbe, krystallisirte Substanz

1) Bull. Soc. Chim. (N. S.) 46. 1886 p. 156.
2) Berl. Ber. 24. 1891 S. 2291. 2424.

zurück, welche luftbeständig ist, im Wasser sich löst und beim Erhitzen Kohlenoxychlorid und Chlor entwickelt. Sie besitzt die Formel $2COCl_2, PtCl_2$. Auch ein Kohlenoxydplatinbromür $(CO)PtBr_2$, welches rothe Nadeln bildet und flüchtig ist, wurde dargestellt. F. Mylius und F. Förster haben zunächst die Eigenschaften des Kohlenoxydplatinchlorids näher studirt und einige Doppelsalze desselben hergestellt, weiter auch das entsprechende Bromid untersucht. Es ist ihnen aber ferner auch gelungen, einige neue Kohlenoxydplatinverbindungen darzustellen; so das Jodid $(CO)PtJ_2$ in rothen, stabförmigen, kaum flüchtigen und luftbeständigen Krystallen; das Sulfid $(CO)PtS$, eine braunschwarze, leicht zersetzliche Substanz u. s. w. Es geht aus diesen Untersuchungen hervor, daß man das Kohlenoxydplatin als zweiwerthiges Radical $(Pt{=}C{=}O)$ aufzufassen hat, welches sich wie ein dem Platin ähnliches Metall verhält.

Platinbasen. — Verschiedene Platinsalze besitzen die Eigenthümlichkeit, sich mit Ammoniak zu Verbindungen zu vereinigen, welche als Platinamine oder Platinbasen bezeichnet werden. Die gleiche Eigenschaft besitzen die Kobalt-, sowie manche Platinmetallsalze, eine Thatsache, welche für die Einreihung der betreffenden Elemente in die natürlichen Familien des Mendelejeff'schen Systems von großer Wichtigkeit ist. Die älteste bekannte Platinbase ist das sogenannte „grüne Salz von Magnus", so nach dem Entdecker (1828) genannt; es besitzt die Formel $PtCl_2(NH_3)_2$ und wird jetzt gewöhnlich Platosemidiammoniumchlorid genannt. Man kennt heute eine große Anzahl von Platinbasen, die sich in 12 Reihen gruppiren lassen. Sie alle bilden stark alkalische Hydroxyde, z. B. $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ Platindiammoniumhydroxyd, und lassen sich äußerlich als Verbindungen von Platino- oder Platinisalzen mit mehreren Molekülen Ammoniak auffassen. Ihre Constitution ist aber bisher noch nicht sicher erkannt. Nach Graham kann man diejenigen Platinammoniaksalze, welche gleiche Aequivalente Metall und Ammoniak enthalten, als Ammoniumsalze ansehen, in denen ein Viertel des Ammoniumwasserstoffs durch Metall ersetzt ist; z. B. $(NH_3)_4PtCl_4$ Platindiammoniumchlorid als 4 Moleküle Salmiak, in denen 4 Atome Wasserstoff des Ammoniums durch 1 Atom

des vierwerthigen Platins ersetzt sind. Schwieriger ist die Erklärung der Constitution solcher Verbindungen, die mehr Ammoniakmoleküle enthalten, als dem vorhandenen Metalle äquivalent sind. Dem Vorgehen von A. W. Hofmann entsprechend, hat man dieselben vielfach als Ammoniumverbindungen betrachtet, in denen Ammoniumwasserstoff durch Ammonium vertreten ist, z. B. $Pt(NH_3)_4Cl_2 + H_2O$ Platodiammoniumchlorid, eine Verbindung, in welcher das Platin als Oxydul, also zweiwerthig auftritt, nach folgender Constitutionsformel:

$$\mathrm{Pt^{II}}\left\langle \begin{array}{l} \mathrm{N^{V}} \begin{array}{l} /\!\!/ \, \mathrm{H_2} \\ \backslash \, \mathrm{Cl} \end{array} \mathrm{N^{V}H_4} \\ \mathrm{N^{V}} \begin{array}{l} / \, \mathrm{Cl} \\ \backslash\!\!\backslash \, \mathrm{H_2} \end{array} \mathrm{N^{V}H_4} \end{array} \right.$$

Diese Auffassung ist bisher ebensowenig experimentell unterstützt als widerlegt worden. Erst den Untersuchungen von S. M. Jörgensen über die Platinpyridinsalze und Platinpyridinaminsalze ist der Beweis für die Unmöglichkeit dieser Anschauung gelungen.[1] Es giebt nämlich Pyridinverbindungen, die in allen wesentlichen Beziehungen den in Frage stehenden Ammoniakverbindungen entsprechen, z. B.

$$\mathrm{Pt}\left\langle \begin{array}{l} \mathrm{Pyr—Pyr—Cl} \\ \mathrm{Cl} \end{array} \right.$$ Platosemidipyridinchlorid

$$\mathrm{Pt}\left\langle \begin{array}{l} \mathrm{Pyr—Cl} \\ \mathrm{Pyr—Cl} \end{array} \right.$$ Platosopyridinchlorid

$$\mathrm{Pt}\left\langle \begin{array}{l} \mathrm{Pyr—Pyr—Cl} \\ \mathrm{Pyr—Pyr—Cl} \end{array} \right. + 3H_2O$$ Platodipyridindichlorid

entsprechend den Platinbasen:

$$\mathrm{Pt}\left\langle \begin{array}{l} \mathrm{(NH_3—NH_3)—Cl} \\ \mathrm{Cl} \end{array} \right.$$ Platosemidiammoniumchlorid

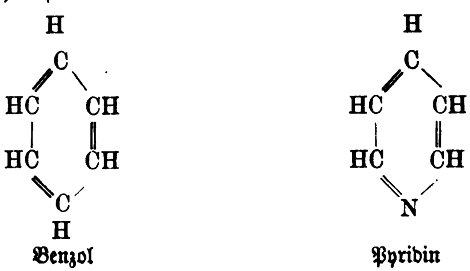
$$\mathrm{Pt}\left\langle \begin{array}{l} \mathrm{NH_3—Cl} \\ \mathrm{NH_3—Cl} \end{array} \right.$$ Platosammoniumchlorid

$$\mathrm{Pt}\left\langle \begin{array}{l} \mathrm{(NH_3—NH_3)—Cl} \\ \mathrm{(NH_3—NH_3)—Cl} \end{array} \right. + H_2O$$ Platodiammoniumchlorid

In den Pyridinverbindungen bezeichnet „Pyr" stets das

1) Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) 33. 1886 S. 489.

Pyridin $(C^5H^5N^V)^{II}$. Das Pyridin kann als ein Benzol aufgefaßt werden, in welchem eine Gruppe $(CH)^{II}$ durch N^{III} ersetzt ist, also:



Benzol Pyridin

(Vergl. übrigens Jahrbuch 24. 1888 S. 377). Dadurch daß der Stickstoff des Pyridins auch fünfwerthig wirken kann, ist es möglich, Pyridin mit 2 freien Werthigkeiten, also $(C_5H_5N^V)^{II}$, zu erhalten, welches eben in den oben angeführten Pyridinverbindungen auftritt. Dieses Pyridin können wir nun aber auch als Ammoniak auffassen, dessen drei Wasserstoffatome durch die Gruppe $({=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-})^{III}$ vertreten sind. Hier ist also eine weitere Vertretung von Ammoniakwasserstoffatomen nicht möglich, und dennoch sind die betreffenden Pyridinverbindungen des Platins (Pt^{II}) den Platinbasen mit Ammoniak völlig analog in den Reaktionen. Somit muß auch eine analoge Constitution angenommen und die Vermuthung, die Platinammoniaksalze könnten unter Umständen durch Vertretung von Ammoniumwasserstoff mit Ammonium entstehen, verworfen werden.

Es bleibt nun als richtige Erklärung der Constitution dieser Classe von Platinbasen nur die Ansicht von Blomstrand übrig. Blomstrand nimmt nämlich an daß die 5 Werthigkeiten des Stickstoffs nicht gleichwerthig sind, und daß der Charakter einer Ammoniumbase nicht dadurch bedingt wird, daß alle Wasserstoffatome vertreten sind, sondern daß ein bestimmtes Wasserstoffatom substituirt ist. Es ist Salmiak darnach zu schreiben $H(NH_3)Cl$, worin das extraradicale Wasserstoffatom Vertretung durch Metalle leicht zuläßt, während die intraradicalen Wasserstoffatome nur schwierig solche Substitutionen eingehen. Dabei muß das an Stelle des extraradicalen Wasser-

stoffs tretende Metall nur schwach electropositiven Charakter tragen, sonst vereinigt es sich über die Ammoniakgruppe hinweg mit dem stark negativen Chlor. Umgekehrt vertreten Alkoholradicale zuerst den Ammoniakwasserstoff, zuletzt den extraradicalen Wasserstoff, daher erst im letzteren Falle die betreffenden Verbindungen den Ammoniumsalzcharakter bekommen. — Weiter auf die sehr umfängliche Abhandlung von Jörgensen einzugehen, verbietet uns der zu Gebote stehende Raum.

Platinate. — Das Platinhydroxyd $Pt(OH)_4$ ist eine Base, gleichzeitig aber auch eine schwache Säure, von deren Salzen, den Platinaten, bisher nur das Natriumplatinat $Na_2Pt_3O_7 + 6H_2O$, ein röthlichgelber, krystallinischer Körper sicher bekannt war. Neuerdings hat G. Rousseau[1]) krystallisirtes Baryum- und Natriumplatinat bei hohen Temperaturen hergestellt. 10 g Barythydrat werden in einem Platintiegel mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, worauf man 1 g Platinchlorid zusetzt und trocknet. Hierauf mischt man Chlorbaryum ein und erhitzt bis zu einer Temperatur, bei welcher Kupfer schmilzt. Je nach der Menge des vorhandenen Baryumhydroxyds haben die entstehenden Krystalle die Formel $BaPtO_3$ oder $Ba_3Pt_2O_7$. Letztere entstehen bei 50—60 % BaO in der Schmelze. Sie sind hexagonal, unlöslich in Essigsäure, leicht löslich in Salzsäure. Beim Erhitzen auf Rothgluth zersetzen sie sich unter Abscheidung von krystallisirtem Platin. — Das krystallisirte Natriumplatinat entsteht beim mehrstündigen Erhitzen eines Gemisches aus Kochsalz, Aetznatron und Platinschwamm auf Kupferschmelztemperatur. Das Platinat, dessen Zusammensetzung wechselnd ist, bildet entweder gelbbraune mikroskopische Blättchen oder hexagonale rothbraune Blätter; erstere sind leicht, letztere schwer in Salzsäure löslich und natronreicher. — Beachtlich ist, daß Vèzes[2]) ein Nitrosochlorplatinat $2KCl, Pt(NO)Cl_3$ erhalten hat, welches äußerlich vom Kaliumplatinchlorid $2KCl, PtCl_4$ nicht unterschieden werden kann. Dieser Körper kann — bei Gegenwart von Salpetersäure und andern Stickstoffsauerstoffverbindungen — gleichzeitig mit Kaliumplatinchlorid

---

1) Compt. rend. 109. 1889. p. 144.
2) Ebendas. 110. 1890 p. 757.

ausfallen und dieses verunreinigen, eine Verunreinigung, die um so schwerer nachweisbar ist, als Cl = 35,37 und die im Nitrosochlorplatinat dafür eingetretene Gruppe (NO) = 29,98 ist, also die procentischen Mengen der übrigen Bestandtheile in beiden Verbindungen nur wenig von einander abweichen.

Organische Verbindungen.

Chloroform.

Das Chloroform oder Trichlormethan $CHCl_3$ wurde zuerst von J. v. Liebig im Jahre 1831 erhalten und zwar durch Einwirkung von Alkalien auf Chloral oder durch Behandlung von Weingeist, auch von Aceton, mit Chlorkalk. Im Großen stellt man es gewöhnlich dar, indem man 10 Thl. Chlorkalk mit 40 Thl. heißem Wasser anrührt und dann 1 Thl. Spiritus (D = 0,834) zusetzt, wenn die Temperatur des Chlorkalkbreis auf 65° gesunken ist. Unter stürmischer Reaktion destillirt alsbald die Hauptmasse des Chloroforms über; den Rest bläst man mit Wasserdampf ab. Das Chloroform wird durch Ausschütteln mit Schwefelsäure und nochmalige Destillation gereinigt. Liebig fand, daß gute Ausbeute nur zu erzielen war, wenn man Chlorkalk mit überschüssigem Aetzkalk verwendet. Nach ihm verläuft die Reaktion in folgenden zwei Phasen:

$$(1)\ 4C_2H_5OH + 8Ca(OCl)_2 = 8H_2O + 5CaCl_2 + 2CHCl_3 + 2(HCOO)_2Ca$$

$$(2)\ 2(HCOO)_2Ca + 3Ca(OCl)_2 + 3Ca(OH)_2 = 6CaCO_3 + 3CaCl_2 + 6H_2O.$$

Besser noch als Spiritus ist Aceton CH_3COCH_3 zu verwenden. Gegenwärtig wird das reinste Chloroform gewöhnlich durch Erhitzen von Chloral oder Chloralhydrat mit Natronlauge dargestellt:

$$CCl_3COH + NaOH = CHCl_3 + HCOONa$$

oder $CCl_3C(OH)_2H + NaOH = CHCl_3 + HCOONa + H_2O.$

Ein ungenannter Autor [1]) ist der Ansicht, daß bei dem Chloroformproceß mit Chlorkalk und Alkohol neben geringen Mengen andrer Verbindungen Chloroformameisensäure

---

1) Chemik. Ztg. 10. 1886. S. 338.

und Unterchlorigsäureäthylester entstehen. Das Chlorcalcium bleibt ganz unbetheiligt am Processe, während das Calciumhydroxyd bei einem neuen durch überschüssigen Chlorkalk aus Alkohol erzeugtem Produkte theilweise sättigend einwirkt. Um dem Auftreten secundärer Produkte vorzubeugen, soll mit überschüssigem Weingeist gearbeitet werden. Es empfiehlt sich, auf 4 Thl. Chlorkalk (von 103—108⁰) 3 Thl. Alkohol (mit D = 0,8118) und 13 Thl. Wasser zu nehmen. In jeden der vier Entwickler bringt man für 125 kg tägliche Produktion zunächst 300 kg Weingeist, dann 1300 Lit. Wasser und hierauf unter Rühren 400 kg Chlorkalk. Die Entwickler sind cylindrische Kessel von 1·4 m Höhe und 2 m Durchmesser, auf deren Boden die durchbrochene Schaufel des Rührwerks sich bewegt. Ist die Beschickung beendet, so schließt man das Mannloch und heizt mit Dampf. Das Thermometer wird beobachtet, bis es 40⁰ C zeigt, worauf man den Dampf abstellt. Bei 45⁰ C wird auch das Rührwerk zur Ruhe gebracht. Bei etwa 60⁰ erreicht die Reaction den Höhepunkt: will daher die Temperatur weiter steigen, so muß man den Entwickler mit kaltem Wasser überrieseln. Die Dämpfe des Chloroforms gehen durch ein mit Schauglas versehenes (75 mm im Lichten weites) Rohr nach dem Röhren- oder Schlangenkühler. Zu Anfang wird mit Chloroformdämpfen geschwängerte Luft ausgeblasen, welche man durch Wasser in's Freie, also nicht in den Arbeitsraum, gehen läßt. Dann beginnt das Chloroform zu laufen und wird in kleinen Blechvorlagen von cylindrischer Gestalt aufgefangen. Sind etwa 30 kg abdestillirt, so setzt man von neuem das Rührwerk in Gang. Es kommt der Punkt, wo in der Vorlage kein Chloroform mehr sich absetzt, vielmehr mit Chloroform gesättigter Alkohol übergeht. An diesem Punkte muß die Vorlage gewechselt werden. Erst wenn das Destillat beim Schütteln mit Wasser keine Chloroformabscheidung mehr giebt, läßt man es direct in die Montejus (deren Gesamtcapacität 4000 Lit. betragen muß) laufen, bis es noch D = 0,9947 zeigt. Man hat jetzt in jedem Montejus 500—600 Lit. höchst verdünnten Weingeist. Die Destillation wird unterbrochen und der Entwickler durch einen Hahn vom Boden aus entleert. Der verdünnte Weingeist wird bei neuen Operationen statt des Wassers, jedoch mit Verrechnung seines Alkoholgehalts be-

nutzt. Auch das rohe Chloroform enthält noch große Mengen Alkohol. Es wird daher mit Wasser gewaschen. Hierzu bedient man sich hoher schmaler Cylinder mit Rührwerk in Form einer archimedischen Schraube. Es werden auf 160—175 kg Rohchloroform 800 Lit. Wasser verbraucht; die Flüssigkeiten bleiben in fortwährender mischender Bewegung von unten nach oben. Das Waschwasser läßt man in die Montejus, das Chloroform in die Rectificirblase ab. Letztere besteht aus einer kupfernen Kugel mit Doppelboden für Dampfheizung. Das verdampfende Chloroform geht in den Kühler. Der Kühler soll, wie beim Entwickler, lange Röhren mit wenigen Krümmungen haben; das Ableitungsrohr zum Kühler muß in beiden Fällen möglichst kurz über dem Deckel nach abwärts gebogen sein. Das aus dem Rectificator zuerst abgehende Chloroform ist trübe und weingeisthaltig und wird daher gesondert aufgefangen und nochmals gewaschen. Im Durchschnitt von 4 Jahren wurden zu 100 kg Chloroform 1321 kg Chlorkalk von 100° und 99 kg Alkohol verbraucht. — Ueber den gewöhnlichen Chloroformproceß hat E. Konsond Untersuchungen angestellt[1]) und zunächst gefunden, daß ein klarer wässriger Chlorkalkauszug beim Erhitzen mit Alkohol unter Entwicklung kleiner Chlormengen einen Niederschlag von Calciumhydroxyd und amorphem kohlensauren Kalk, auch eine schwache Sauerstoffentwicklung giebt. Dagegen ließ sich ameisensaurer Kalk nicht nachweisen. Das ließe sich etwa so formulieren: $5Ca(OCl)_2 + 2C_2H_5OH = 2CHCl_3 + 2CaCO_3 + Ca(OH)_2 + 2CaCl_2 + 4H_2O$. Aber nach Konsond entstehen erst auf 6 Moleküle unterchlorigsaurem Kalk 2 Mol. Chloroform, 2 Mol. Calciumcarbonat und 1 Mol. Calciumhydroxyd, womit obige Gleichung nicht stimmt. Es soll weiter anzunehmen sein, daß die Alkoholgruppe $(CH_2OH)^I$, das sog. Carbinol, zu Kohlensäure und Wasser, die Methylgruppe $(CH_3)^I$ dagegen zu Chloroform verwandelt wird. Aus alledem geht nur hervor, daß der Chloroformbildungsproceß noch keineswegs völlig aufgeklärt ist. — Ueber die Chloroformdarstellung aus Aceton liegt eine Untersuchung von W. R. Orndorff und H. Jessel vor.[2])

1) Chemik. Ztg. 13. 1889. Rep. S. 278.
2) Ebenda 12. 1888. Rep. S. 278.

Darnach ist anzunehmen, daß bei der Einwirkung des Chlorkalks auf Aceton zuerst Trichloraceton oder Methylchloral entsteht:

$$2CH_3COCH_3 + 6CaOCl_2 = 2CH_3COCCl_3 + 3Ca(OH)_2 + 3CaCl_2.$$

Hierbei ist der wirksame Bestandtheil des Chlorkalks aufgefaßt als $Ca(OCl)Cl$ (vergl. Jahrb. 21. 1885 S. 296), was der Ansicht von Odling und von Lunge entspricht. In zweiter Linie wird dann das Methylchloral durch Calciumhydroxyd in Chloroform und essigsauren Kalk umgesetzt:

$$2CH_3COCl_3 + Ca(OH)_2 = 2CHCl_3 + (CH_3COO)_2Ca.$$

Die theoretische Ausbeute betrüge 206% vom Gewicht des verwendeten Acetons. Man erhält aber höchstens 188%, und zwar wenn man 275 Thl. Chlorkalk (33 1/3 procentig) mit 800 Thl. Wasser mischt, hierauf aber allmählich ein Gemisch von 22 Thl. Aceton und 70 Thl. Wasser zufließen läßt. Die Reaction beginnt sofort; das Chloroform destillirt ohne äußere Wärmezufuhr ab; erst zuletzt muß erhitzt und mit Wasserdampf abgetrieben werden. Das erhaltene Chloroform ist sehr rein. — S. P. Sadtler macht außerdem Angaben über die Gewinnung des Acetons.[1]) Ziemlich reines, jedoch noch graues Calciumacetat wird zunächst in besonderen Oefen, durch welche eine Transportschnecke die Beschickung vorwärts bewegt, geröstet. Das hierdurch reiner gewordene Salz gelangt in Destillirblasen und wird hier bei höchstens 300° der trocknen Destillation unterworfen, wobei man zeitweilig Wasserdampf einleitet. Das Destillat, ein rohes Aceton, wird zunächst mittels Kalkmilch von höheren Ketonen befreit und hierauf durch Fraktionirung in einem Colonnenapparat gereinigt und entwässert. Inzwischen hat man einen Destillationsapparat mit wenigstens 600 Gwthl. in Wasser vertheiltem Chlorkalk (mit 35% disponiblem Chlor) beschickt. In dieses Gemisch trägt man 29 kg Aceton in verdünnter wässriger Lösung allmählich ein. Die Reaction beginnt sofort. Läßt sie nach, so wird eine neue Portion Aceton zugefügt; sind die 29 kg in der Blase, so leitet man nach dem Schwächerwerden der Reaction Wasserdampf zu und treibt so den Rest des Chloroforms ab. Das erhaltene Chloroform wird

1) Chem. Centralbl. 60. 2. 1889. S. 440.

noch mit Schwefelsäure, dann mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt 180—200%.

Von neueren Verfahren zur Chloroformdarstellung ist der elektrolytischen Methode der chemischen Fabrik auf Actien, vormals E. Schering, in Berlin zu gedenken [1]), nach welcher eine alkoholische Chlorkaliumlösung der Einwirkung des elektrischen Stroms ausgesetzt werden soll (D. R. P. 29771). Näheres über den Proceß, der auch zur Jodo- und Bromoformgewinnung dienen soll, ist nicht bekannt. — G. Michaelis und W. T. Mayer wollen Chloroform mit Hülfe roher Acetate gewinnen (D. R. P. 36514). [2]) Das rohe Calciumacetat, welches man bei Abdestilliren von Holzessig über Kalk als Rückstand erhält, soll bei 300—500° der trocknen Destillation unterworfen werden. Das Destillat bildet eine untere wässrige und eine obere ölartige Schicht (Verhältniß 4:1). Die ölartige Schicht wird abgehoben und mit Wasser gewaschen, das Waschwasser mit der wässrigen Schicht vereinigt. Die wässrige Flüssigkeit wird nunmehr mit Chlorkalk versetzt und der Destillation unterworfen. Es geht ein Rohchloroform mit D = 1·465—1·485 über, welches weiter gereinigt wird. Die Erklärung des Processes ist einfach. Bei der trocknen Destillation von essigsaurem Kalk entsteht Aceton (Dimethylketon):

$$(CH_3COO)_2Ca = CH_3COCH_3 + CaCO_3$$

und dieses giebt (siehe oben) mit Chlorkalk Chloroform.

Was die Reinigung des Chloroforms anlangt, so ist Schacht der Meinung, daß einmalige Destillation des auf gewöhnlichem Wege gewonnenen Chloroforms aus dem Wasserbade ein Destillat liefert, welches dem aus Chloral dargestellten Chloroform gleichwerthig ist. Die Reinheit eines Chloroforms wird gewöhnlich daran erkannt, daß dasselbe bei häufigem Schütteln mit Schwefelsäure letztere innerhalb einer Stunde nicht färbt. Schacht fand, daß diese Probe sowohl der Vorlauf der Destillation, wie das Hauptdestillat aushielten, während der Destillationsrückstand Schwefelsäure sofort stark färbte. Der Vorlauf ergab erst nach 24 Stunden eine schwache, das Haupt-

1) Chemik. Ztg. 9. 1885 S. 40.
2) Ebenda 10. 1886. S. 1203.

destillat auch nach drei Wochen noch keine Färbung.[1] Doch muß man sich genau an die von dem Arzneibuch vorgeschriebenen Schwefelsäuremengen halten (20 ccm Chloroform + 15 ccm Schwefelsäure). Der färbende Bestandtheil des Chloroforms ist wahrscheinlich Isobutylalkohol, der auch das Chloroform am besten vor Zersetzung schützt. Deshalb ist ein Chloroform um so langsamer zersetzlich, je leichter es mit Schwefelsäure Dunkelfärbung ergiebt.

Zur besseren Conservirung des Chloroforms setzt man demselben gewöhnlich Alkohol zu. Nach J. Regnault erleidet jedes, auch das absolut reine Chloroform im Lichte Zersetzung.[2] Derselbe stellte fest, daß schon der Zusatz von ein Tausendstel des Chloroformgewichts an Aethylalkohol, Aether oder Toluol das Chloroform selbst im directen Sonnenlichte auf 8—15 Monate unzersetzt erhielt. Benzin wirkte nachtheilig. Die Zersetzung ist wahrscheinlich auf Rechnung des Luftsauerstoffs zu setzen, der Salzsäure und Chlorkohlenoxyd liefert: $CHCl_3 + O = HCl + COCl_2$. Auch M. Marty schlägt die Zugabe von $^1/_{1000}$ des Chloroformgewichts an absolutem Alkohol vor, empfiehlt aber außerdem die Aufbewahrung des Chloroforms in gelb gefärbten Flaschen mit Glasstopfen. Im Gegensatz hierzu will H. Hager 2% Alkohol zugemischt haben, welcher Zusatz die Verwendung des Chloroforms zu Zwecken der Anästhesie in keiner Weise erschweren soll.[3]

Von Zersetzungen des Chloroforms[4] seien die durch Wasser und Ammoniak, wie durch alkoholische Kalilauge hervorgehoben. Läßt man eine sehr concentrirte alkoholische Kalilauge bei 100° auf Chloroform einwirken, so tritt nach L. de St. Martin ein Zerfall in Chlorkalium, Wasser und ameisensaures Natrium ein: $CHCl_3 + 4KOH = 3KCl + HCOOK + 2H_2O$. Die Erhitzung muß im geschlossenen Rohre geschehen, am einfachsten durch Einlegen in das kochende Wasserbad. Bestimmt man den Chlorgehalt des Endprodukts, so kann man daraus die Menge des vorhanden gewesenen Chloroforms berechnen. — Bringt man Chloroform mit der vierfachen aequi-

1) Chemik. Ztg. 13. 1889 S. 1283.
2) Chem. Centralbl. (3) 16. 1885 S. 138.
3) Chemik. Ztg. 13. 1889. Rep. S. 10. 46.
4) Compt. rend. 106. 1888 p. 492. — 102. 1886. p. 553.

valenten Menge von wässrigem Ammoniak in eine Röhre, schmilzt diese zu und erhitzt sie alsdann 6 Stunden lang auf 200—225°, so entstehen nach G. André Kohlenoxyd, Salmiak und ameisensaures Ammon: $2CHCl_3 + 7NH_3 + 3H_2O = CO + 6NH_4Cl + HCOONH_4$. Erhitzt man das Chloroform dagegen 9 Stunden lang mit seinem 10 fachen Volumen Wasser auf 225°, so wird Kohlenoxyd, Salz- und Ameisensäure gebildet: $2CHCl_3 + 3H_2O = CO + 6HCl + HCOOH$. Letztere zerfällt unter Umständen weiter in Wasser und Kohlenoxyd: $HCOOH = H_2O + CO$. Es gelang nicht, bei Einwirkung von Ammoniak oder von Wasser alles Chloroform in der angeführten Weise zu zersetzen.

Das Chloroform bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruche und süßlichem Geschmacke. In großer Kälte erstarrt es, bei 61° siedet es. Weder das flüssige Chloroform noch seine Dämpfe sind brennbar. Ueber die Dichte des reinen bei 60·9° siedenden Chloroforms haben Chancel und Parmentier die folgenden Angaben veröffentlicht:

Temperatur in °C	Dichte bezogen auf Wasser von + 4° C	Volumen des Chloroforms
0	1·5261	1·00000
5	1·5168	1·00613
10	1·5075	1·01234
15	1·4981	1·01869
20	1·4888	1·02506
25	1·4793	1·03171
30	1·4698	1·03830
35	1·4603	1·04506

woraus die mittlere Ausdehnung zwischen 0 und 35° zu 0·00129 folgt. Gewöhnlich hält man das Chloroform für unlöslich in Wasser; neuere Arbeiten haben jedoch seine Löslichkeit in Wasser, wie die Möglichkeit der Bildung eines Chloroformhydrats dargethan. Es sind da die Untersuchungen von G. Chancel und F. Parmentier zu nennen.[1]) Mischt man bei 0° Chloroform und Wasser möglichst innig, so bilden sich zwei Schichten, an deren Trennungsstelle sich

1) Compt. rend. 100. 1885 p. 27. 773. — 106. 1888 p. 577.

Krystalle zeigen. Durch wiederholte plötzliche Bewegungen kann man die Ausscheidung derselben begünstigen; noch reichlicher erhält man sie, wenn man in das Gemisch einige schon fertige Krystalle einträgt. Die Krystalle entsprechen in ihrer Zusammensetzung der Formel $CHCl_3 + 18H_2O$, gehören also einem Chloroformhydrat an. Sie gleichen den Kalisalpeterkrystallen, sind schwerer als Wasser, aber leichter als Chloroform und schmelzen bei 1·6° unter Abscheidung von Wasser. Unter 0° gefriert das ganze Wasser-Chloroformgemisch, so daß kein Hydrat entsteht. Aber das Chloroform ist auch im Wasser löslich, und zwar nimmt seine Löslichkeit zunächst mit wachsender Temperatur ab, später wieder zu. Ebenso verhält sich die Dichte der Lösung, wie folgende Tabelle zeigt:

Temperatur in ° C	Gramm $CHCl_3$ im Liter der Lösung	Dichte der Lösung, bez. auf Wasser von + 4° C
0	9·87	1·00398
3·2	8·90	
17·4	7·12	1·00284
29·4	7·05	1·00280
41·6	7·12	1·00284
54·9	7·75	1·00309

die Minima liegen ungefähr bei 30°. Da die Dichten höher sind als das Mittel aus Wasser und gelöstem Chloroform ergeben würde, muß Contraction stattgefunden haben. Wird die bei + 4° hergestellte Lösung erwärmt, so trübt sie sich zuerst; bei 50° wird sie plötzlich klar. Ebenso trübt sich eine bei 59° hergestellte Lösung, wenn man sie abkühlt, worauf sie wieder klar wird. Nur die bei 30° hergestellte Lösung bleibt bei Abkühlung wie Erwärmung klar.

Was die Wirkung des Chloroforms anlangt, so ist schon lange bekannt, daß dieselbe eine vorwiegend anästhetisirende ist; neuerdings schreibt man dem Chloroform auch einen antiseptischen Werth zu. P. Bert stellte fest, daß fortgesetztes Einathmen von Mischungen aus Luft und Chloroform, falls von dem letzteren nur genug vorhanden ist, bei Hunden stets den Tod herbeiführt. Bei 10 g Chloroform in 100 Lit. Luft trat schnell Unempfindlichkeit, bald darauf der Tod ein. Wird der Chloroformgehalt herabgemindert, so wird die Mischung

auch längere Zeit vertragen, aber keine Anästhesie erzielt. Dagegen kann man erfolgreich und zugleich unschädlich arbeiten, wenn man 12 g Chloroform auf 100 Lit. Luft nimmt und so lange diese Mischung einathmen läßt, bis Schlaf eintritt, hierauf aber eine Mischung von 8 g Chloroform in 100 Lit. Luft zuführt. Mit den Mischungen muß bis zum Schlusse der Operation gewechselt werden. Es tritt völlige Anästhesie, sonst aber nur eine schwache Erniedrigung der Körpertemperatur ein. Nach dem Wiedererwachen zeigen sich freilich alle Uebelstände, welche die Chloroformirung im Gefolge hat. Gréhant und Quinquaud wiesen weiter nach, daß Gefühllosigkeit durch Chloroform eintritt, sobald 2 Lit. Blut etwa 1 g Chloroform aufgenommen haben; eine geringe Ueberschreitung dieser Menge führt aber bereits zum Tode.[1]) A. Zeller fand den Chlorgehalt im Harne nach Eingabe von Chloroform höher, als normal ist. Diese Steigerung setzte sich in unregelmäßiger Weise einige Tage lang fort, so daß also die Chlorausscheidung nur sehr langsam erfolgt. Im ganzen wurden auf diesem Wege $^2/_3$ des Chlors aus dem Chloroform abgeführt, so daß also nur $^1/_3$ als Chloroform ausgeschieden worden war.[2]) Im Allgemeinen bestehen zwei Erklärungen für die Ursache der tödtlichen Wirkung des Chloroforms. Nach der einen wird das Herz gelähmt, nach der andren hört die Respiration auf, was allerdings wegen der schnell auftretenden Asphyxie ebenfalls zur Herzlähmung führt. Die Untersuchungen der Chloroform-Commission in Hyderabad führten zum Beweise der letzteren Anschauung,[3]) sofern es sich um das Einathmen von Chloroformdämpfen handelt. Das erste Anzeichen einer Chloroformvergiftung wird durch Athembeklemmungen gebildet; alsdann tritt Asphyxie ein. — Auf die antiseptische Wirkung des Chloroforms wies zuerst R. Dubois hin,[4]) der den Dämpfen des Chloroforms eine conservirende Eigenschaft für dem Organismus entstammende Stoffe zuschreibt; freilich sollen die so conservirten

1) Compt. rend. 96. 1883 p. 1831. — 97. 1883 p. 753. — 100. 1885 p. 1528.
2) Chem. Centralbl. (3) 15. 1884 S. 13.
3) Nature 41. 1890 p. 289.
4) Chem. Centralbl. (3) 14. 1883 S. 566.

Substanzen ihr Ansehen verändern. Weiter wies H. Struve [1]) darauf hin, daß Chloroformwasser ausgezeichnete antiseptische Eigenschaften besitzt. Er empfahl es zum Auslaugen organischer Stoffe, die der Zersetzung durch Fäulniß oder dgl. mehr leicht erliegen, statt des gewöhnlich angewendeten reinen Wassers. Es muß nur dafür Sorge getragen werden, daß das Wasser stets nach Chloroform riecht. Auch E. Salkowski [2]) konnte die stark antiseptische Eigenschaft des Chloroformwassers constatiren, indem er fand, daß alle durch die Lebensthätigkeit von Mikroorganismen bedingten Gährungsvorgänge durch dasselbe verhindert werden. Die Wirkung ungeformter Fermente wird dagegen von dem Chloroformwasser nicht gestört.

Chloral und Chloralhydrat.

Das Chloral CCl_3COH wurde im Jahre 1832 von Liebig entdeckt, und zwar erhielt derselbe es durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol. Durch Dumas wurde dann seine Zusammensetzung festgestellt; es ist dreifach gechlorter Aethylaldehyd (Acetaldehyd):

CH_3COH Aethylaldehyd; CCl_3COH Trichloräthylaldehyd oder Chloral. Aus dem Aethylaldehyd kann man das Chloral durch Einwirkung von Chlor nur dann erhalten, wenn man dem Vorgehen von Pinner folgend, Wasser und kohlensauren Kalk zumischt. Deshalb darf man bei Bildung des Chlorals aus Alkohol nicht annehmen, daß der als Zwischenprodukt gebildete Aldehyd direct chlorirt wird. Vielmehr spielt sich die Reaction nach Lieben wie folgt ab:

(1) $C_2H_5OH + Cl_2 = CH_3COH + 2HCl$.

(2) $CH_3COH + 2C_2H_5OH = \underbrace{C_2H_4(OC_2H_5)_2}_{\text{Acetal}} + H_2O$

(3) $C_2H_4(OC_2H_5)_2 + 6Cl = \underbrace{C_2HCl_3(OC_2H_5)_2}_{\text{Trichloracetal}} + 3HCl$

(4) $C_2HCl_3(OC_2H_5)_2 + HCl = \underbrace{C_2HCl_3(OH)(OC_2H_5)}_{\text{Chloralalkoholat}} + \underbrace{C_2H_5Cl}_{\text{Aethylchlorid}}$

1) Chemik. Ztg. 7. 1883 S. 1591.
2) Chem. Centralbl. (3) 19. 1888. S. 718.

$$(5)\ C_2HCl_3(OH)(OC_2H_5) + H_2SO_4 = \underset{\text{Chloral}}{CCl_3COH} + \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{C_2H_5HSO_4} + H_2O$$

Das Chloral muß dann noch durch Destillation über gebranntem Kalk gereinigt werden. Es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 99·6° und dem specifischen Gewichte 1·5183 bei 0°. Chloral riecht eigenthümlich süßlich, gleichzeitig stechend und zu Thränen reizend; sein Geschmack ist beißend bitter; Chloral und besonders seine Dämpfe wirken ätzend auf die Haut. — Eine Neuerung bei der Darstellung von Chloral bringt A. G. Page (D. R. P. 26955) in Vorschlag.[1]) Um nämlich eine vollständigere Einwirkung des Chlors auf den Alkohol zu ermöglichen, will derselbe dem Alkohol 5% Eisenchlorid oder Chlorthallium zufügen, welche Chlorverbindungen jedenfalls die Rolle der Chlorüberträger spielen sollen. Das Chloral wird abdestillirt, während man die als Nebenprodukt erhaltenen Aethylchloride durch Fractionirung reinigt und zum Umkrystallisiren des über Calciumcarbonat rectificirten Chlorals benutzt.

H. Gautier hat die Einwirkung des Chlors auf Chloral studirt.[2]) Im Dunklen und in der Kälte wird Chloral von Chlorgas nicht angegriffen; im zerstreuten Lichte findet langsam, in directem Sonnenlichte ziemlich schnell eine Reaction statt, welche der Untersuchung nach durch folgende Gleichung wiedergegeben werden kann:

$$CCl_3COH + 4Cl = CCl_4 + COCl_2 + HCl$$

Es entsteht also Kohlenstofftetrachlorid, Kohlenoxychlorid und Salzsäure, während man bisher annahm, daß Chlor selbst im Sonnenlichte ohne Einwirkung auf Chloral sei.

Das Chloralhydrat $CCl_3C(OH)_2H$ entsteht durch Verbindung von Wasser mit Chloral ($CCl_3COH + H_2O$) und wird im Großen dargestellt, da es als Anästheticum und schlaferzeugendes Heilmittel vielfach medicinische Anwendung findet. Man leitet in absoluten Alkohol, der sich in Glasballons von 25 kg Inhalt befindet und von Kühlwasser umgeben ist, 6—8 Wochen

1) Chem. Ind. 7. 1884 S. 160.
2) Compt. rend. 101. 1885 p. 1161.

lang ununterbrochen Chlorgas ein. Wird kein Chlor mehr gebunden, so wird das Wasser allmählich bis 60° erwärmt und einige Stunden bei dieser Temperatur erhalten, während welcher Zeit man mit Schwefelsäure versetzt und rührt (vergl. oben Gleichung 1—5). Das Chloral scheidet sich ab und wird über kohlensaurem Kalk rectificirt, worauf man es mit der berechneten Menge Wasser mischt. Es entsteht Chloralhydrat, welches man aus Chloroform oder aus einem Gemisch von Aethylen- und Aethidenchlorid umkrystallisirt (Roscoe).

Das Chloralhydrat bildet monokline, farblose bis weiße Prismen, riecht eigenthümlich und schmeckt schwach ätzend. In Wasser, Weingeist, Schwefelkohlenstoff u. s. w. ist es löslich; bei 50—51° schmilzt und bei 97·5° siedet es. Seine Dichte beträgt 1·8. Die Verwendung von Chloralhydrat als Anästheticum wie zur Erzeugung von Schlaf ist deshalb eine sehr häufige geworden, weil auf Chloralgenuß keine unangenehmen Nachwirkungen folgen. Vielleicht wirkt Chloralhydrat anästhetisirend, weil es von dem schwach alkalisch reagirenden Blute aufgenommen und allmählich unter Abscheidung von Chloroform zersetzt wird.

Nach F. W. Short[1]) wird Chloralhydrat durch nascirenden Wasserstoff in folgender Weise zersetzt: $CCl_3C(OH)_2H + 6H = 3HCl + CH_3COH + H_2O$. Es entstehen also Salzsäure, Aethylaldehyd und Wasser. Die Reaction kann zur Gehaltsbestimmung des Chloralhydrats benutzt werden, indem man letzteres mit verdünnter Essigsäure auflöst, Zinkgranalien einträgt und nach 24 stündigem Stehen die Salzsäure mit Silberlösung titrirt. Wie G. Guérin nachwies,[2]) findet eine Zersetzung von Chloralhydrat auch schon durch Wasser statt. Eine frisch bereitete Chloralhydratlösung wurde mit Lackmus blau gefärbt. Beim längeren Stehen in der Kälte oder sofort beim Kochen färbt sich das Lackmus roth. Es entstehen dabei Salz- und Ameisensäure. Nach S. Cotton[3]) werden wässrige Chloralhydratlösungen durch die meisten Metalle zersetzt, wobei Temperatur, Art und Vertheilung des Metalls einen wesentlichen

1) Chemik. Ztg. 9. 1885 S. 716.
2) Ebenda 10. 1886. Rep. S. 138.
3) Bull. Soc. Chim. (N. S.) 42. 1884 p. 622. — 43. 1885 p. 420. — 44. 1885 p. 101.

Einfluß haben. Auch hier spielt die Zersetzung des Chloralhydrats mit Wasser unter Entbindung von Säure und dann der durch das Metall aus der Säure entwickelte nascirende Wasserstoff die Hauptrolle. Es entsteht freies Chloroform, welches durch den Wasserstoff in Methylchlorid und Methylenchlorid verwandelt wird; das Metall wird in ameisensaures Salz umgewandelt. Dies gilt jedoch nur für fein vertheiltes Metall (Zinkstaub, Eisenpulver). Compaktes Metall zeigt andere Einwirkungsart; so z. B. destillirt beim Erhitzen einer Chloralhydratlösung mit Eisen Chloroform ab. — Durch Quecksilberoxyd wird eine wässrige Chloralhydratlösung von 85° ab in der Weise zersetzt, daß Kohlensäure und Kohlenoxyd (4:1) entweichen und Kalomel sich abscheidet. Uebermangansaures Kalium wirkt schon in der Kälte, schneller in der Hitze, wobei Chlor, Sauerstoff, Kohlensäure und Chloroform entstehen; ebenso wirkt, aber nur in der Wärme, Chromsäure. Nach Tanret sind Kohlenoxyd und Kohlensäure stete Zersetzungsprodukte bei Oxydation von Chloralhydrat durch Quecksilberoxyd, Chromsäure und Kaliumhypermanganat. Läßt man dagegen Chloralhydrat und chlorsaures Kalium in der Wärme aufeinander einwirken, so entstehen nach R. Seubert[1]) zunächst Trichloressigsäure, Chlorkalium und Wasser: $3CCl_3C(OH)_2H + KClO_3 = 3CCl_3COOH + KCl + 3H_2O$. Die Trichloressigsäure zersetzt dann einen Theil des Chlorkaliums, wobei saures trichloressigsaures Kalium ($CCl_3COOK + CCl_3COOH$) sich bildet.

Von einigem Interesse sind einige Farbenreaktionen des Chloralhydrats.[2]) Nach C. Schwarz soll man eine Resorcinlösung mit Chloralhydrat bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge erhitzen, worauf ein rother, in Säure löslicher Farbstoff sich abscheidet. Ist dagegen wenig Natron und viel Resorcin vorhanden, so entsteht eine gelbrothe Flüssigkeit mit prachtvoll gelbgrüner Fluorescenz. Chloroform giebt dieselben Reactionen. Prunier weist auf die braunrothe Fällung oder Färbung hin, welche Monosulfide, und auf den weißen Niederschlag, den Sulfhydrate der Alkalien geben, wenn man die Schwefelalkalien in einen Ueberschuß einer wässrigen

---

1) Berl. Ber. 18. 1885 S. 3336.

2) Chemik. Ztg. 12. 1888. Rep. S. 211. — 13. 1889 Rep. S. 333. — 15. 1891. Rep. S. 93.

Chloralhydratlösung einträgt. L. Reuter erhielt einen schönen Farbstoff, als er p-Phenetidin in geschmolzenes Chloralhydrat tropfte und die Reactionsmasse dann in viel kaltes Wasser eintrug. Es entstand eine intensiv blauviolette Lösung, aus der sich ein tiefrother krystallisirender Farbstoff isolieren ließ.

Ueber das Verhalten von Chloralhydrat gegen Glas macht L. Reuter[1]) eine Mittheilung, wonach das Glas von Chloralhydrat zersetzt wird, während es selbst eine, wenn auch geringe, Zerlegung unter Bildung von ameisensaurem Salz erleidet.

Chloral und Ammoniak vereinigen sich, dem Aldehydcharacter des Chlorals entsprechend, zu einer Verbindung, welche aus Silbersalzlösungen das Metall in Form eines Spiegels abscheidet. Diese Verbindung bezeichnet man als Chloralammoniak. Nach A. Béhal und Choay[2]) liefert das Chloralammoniak beim Erhitzen eine Reihe verschiedener Zersetzungsprodukte, unter denen als krystallisirbar hervorzuheben sind: Chloralimid $CCl_3C(NH)H$ und Dehydrotrichlordioxypiperazin $C_4Cl_3H_5N_2O_2$. Ersteres schmilzt bei 168°, letzteres bei 216—217°. Man nahm früher mit Personne an, daß die Reaction wesentlich einfacher verlaufe, nämlich unter Bildung von Chloroform und Formamid: $CCl_3C(OHNH_2)H = CHCl_3 + HCONH_2$. Allerdings geht zuerst Chloroform über, und der Rückstand enthält Formamid, doch auch Salmiak und die beiden schon erwähnten Stoffe.

Chloralamid oder Chloralformamid.[3]) — Die chemische Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering, in Berlin hat sich ein Verfahren zur Darstellung eines neuen Hypnotikums (Schlafmittels), Desinfections- und Konservirungsmittels patentiren lassen (D. R. P. 50586). Man läßt Chloral und Formamid im Verhältnisse ihrer Molekulargewichte bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander wirken, oder man behandelt Chloralammoniak bei mäßiger Temperatur mit einem Ameisensäureester. Der entstehende Körper wurde zuerst Chloralamid,

1) Chemik. Ztg. 13. 1889. Rep. S. 237.
2) Ebenda 13. 1889. S. 1634. — Compt. rend. 109. 1889 p. 817.
3) Chemik. Ztg. 13. 1889 Rep. S. 230. — 14. 1890. S. 353. Rep. S. 8.

jetzt Chloralformamid genannt und ist von v. Mering entdeckt worden. Das Chloralamid bildet farblose, in 9 Thl. Wasser oder in 1·5 Thl. Alkohol von 96% lösliche Krystalle, welche schwach bitter schmecken. Durch schwache Säuren wird es nicht verändert, wohl aber durch kohlensaure und noch schneller durch ätzende Alkalien. Für Erwachsene werden 2—3 g verordnet, worauf nach einer halben Stunde Schlaf eintritt, der 7—9 Stunden dauert. Nach den übereinstimmenden Angaben von Hagen und Hüfler und von O. Liebreich ist Chloralamid als Schlafmittel sehr brauchbar; es wirkt besser als Chloralhydrat und zeigt geringere Nebenwirkungen; auch scheint Gewöhnung an das Mittel nicht einzutreten. Immerhin muß man die schlafbringende Wirkung des Chloralformamids wohl darauf schieben, daß es im Organismus Chloral abspaltet, denn die anderweiten Bestandtheile der Verbindung sind in dieser Richtung indifferent.

Hypnal. — Mit diesem Namen wird eine Chloral-Antipyrinverbindung belegt, welche, wie Chloralhydrat und Chloralformamid, als Hypnoticum dienen soll. Wie schon im vorjährigen Bande des Jahrbuchs (S. 371) angeführt wurde, ist das Hypnal von L. Reuter entdeckt worden und besitzt die Zusammensetzung eines Trichloraldehyd-Phenyldimethylpyrazolons mit der Formel $C_{13}H_{13}N_2O_2Cl_3$. Zu den schon über das Hypnal angeführten Thatsachen ist nur noch die von Demandre empfohlene Darstellungsweise nachzutragen.[1]) 47 g Chloralhydrat werden in 50 g Wasser und ebenso 53 g Antipyrin in 50 g Wasser gelöst. Beide Lösungen mischt man im Scheidetrichter unter heftigem Schütteln. Nach einstündigem Stehen haben sich zwei Schichten gebildet: eine obere wässrige und eine untere ölige. Man läßt die Schichten gesondert in Porzellanschalen ab. Nach 24stündigem Stehen hat sich die ölige Schicht fast vollständig in einen Brei aus durchsichtigen rhombischen Krystallen verwandelt; auch aus der wässrigen Schicht haben sich einige kleinere Krystalle von Chloralantipyrin abgeschieden. Die Krystalle werden vereinigt und zwischen Filterpapier oder im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

---

1) Chemik. Ztg. 15. 1891. Rep. S. 107.

Einige Fettsäuren.

Bekanntlich bezeichnet man die Säuren von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n} O_2$, deren niedrigste die Ameisensäure ist, mit dem Namen der Fettsäuren. Im vorigen Jahrgange dieses Buches kamen die beiden ersten Glieder der Reihe zur Sprache. Wir lassen diesmal Mittheilungen über einige weitere Fettsäuren folgen.

Propionsäure C_2H_5COOH. — Von A. Renard [1]) wurde nachgewiesen, daß sich verhältnißmäßig viel Propionsäure in den Produkten der bei heller Rothgluth bewirkten trocknen Destillation von Kolophonium findet; beigemischt sind kleine Mengen Essig-, Butter- und Valeriansäure. Man wäscht die leichten Oele, welche diese Destillation ergiebt und die unter 200° sieden, mit Natronlauge und verdampft die erhaltene wässrige Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz. Alsdann bringt man sie in eine Retorte, setzt einen Ueberschuß von Schwefelsäure zu und destillirt. Das Destillat wird mit Chlorcalcium versetzt und die abgeschiedene Propionsäure einigemale rectificirt. Schon von 99° an geht Wasser mit etwas Propionsäure, von 141—142° aber reine Propionsäure über. Letztere siedet bei 141·5 bis 142° und besitzt bei 0° D = 1·0089 und bei 18° D = 0·9904, bezogen auf Wasser von + 4°. Sie bleibt noch bei — 50° flüssig und ist in jedem Verhältniß in Wasser, Alkohol, Aether, Benzin und Petroleumäther löslich. Chlorcalcium scheidet die Säure aus ihren wässrigen Lösungen aus. Eine 30 procentige wässrige Propionsäurelösung destillirt unzersetzt bei 99·5°. Ist die Propionsäure rein, so wird sie aus ihren Lösungen durch Koch- oder Glaubersalz nicht ausgeschieden; dies tritt aber ein, sobald geringe Mengen von Butter- oder Valeriansäure zugegen sind. Dagegen verhindert Essigsäure die Ausscheidung, selbst die durch Chlorcalcium. — Nach C. A. L. de Bruyn [2]) siedet die Propionsäure bei 141° und hat die Dichte 1·001 bei 15°. Ihr Schmelzpunkt liegt bei — 23°; bei welcher Temperatur sie erstarrt, ist nicht angeführt. Die Dampfdichte nähert sich erst bei 205° der theoretischen (2·56), also wie dies auch für Ameisen-, Essig-, Butter- und

1) Compt. rend. 103. 1886 p. 157.
2) Chem. Centralbl. (3) 16. 1885. S. 356.

Valeriansäure gilt, erst etwa 120° über dem Siedepunkte. Durch tropfenweisen Zusatz von Phosphortribromid erhält man aus der Säure das Propionylbromid $(C_2H_5CO)Br$, welches eine bei 103—104° siedende Flüssigkeit mit D = 1·52 bei 9·5° bildet. Durch Umsetzung mit Cyansilber wurde hieraus Propionylcyanid $(C_2H_5CO)CN$ gewonnen, ein krystallisirender Körper, der bei 59° schmilzt und bei 200—210° siedet. — Eine Synthese der Propionsäure ist zuerst Frankland und Kolbe gelungen, und zwar ausgehend vom Propionitril oder Aethylcyanid C_2H_5CN, welches mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt werden muß:

$$C_2H_5CN + 2H_2O + H_2SO_4 = C_2H_5COOH + (NH_4)HSO_4$$

Weiter hat Wanklyn das Natriumsalz der Säure durch directe Vereinigung von Kohlendioxyd mit Zinkäthyl-Natriumäthyl erhalten, wobei das Zinkäthyl nicht in Reaction tritt: $C_2H_5Na + CO_2 = C_2H_5COONa$. Neuerdings hat R. Schmitt[1]) den Nachweis geführt, daß auch das Zinkäthyl durch Kohlensäure in propionsaures Zink verwandelt wird, wenn man dasselbe im Autoclaven mit flüssiger Kohlensäure auf 150—160° erhitzt: $(C_2H_5)_2Zn + 2CO_2 = (C_2H_5COO)_2Zn$. Allerdings verläuft die Reaction nicht völlig glatt; es entsteht stets durch Zersetzung von Zinkpropionat etwas Diäthylketon $C_2H_5COC_2H_5$ und kohlensaures Zink: $(C_2H_5COO)_2Zn = C_2H_5COC_2H_5 + ZnCO_3$. — N. A. Bunge[2]) hat sich mit der Electrolyse wässriger Lösungen von Propionsäure und propionsaurem Kalium beschäftigt. Die Gase vom positiven Pole enthielten Aethylen, Wasserstoff, Kohlensäure und Butan, dagegen nur Spuren von Kohlenoxyd. Das Aethylen überwiegt an Menge das Butan bedeutend. Aus diesen und analogen Erfahrungen bei der Elektrolyse andrer Fettsäuren schließt Bunge, daß die am positiven Pole sich abscheidende Gruppe nicht sofort zerfällt, sondern erst mit Wasser die ursprüngliche Säure und Sauerstoff giebt; dieser nascirende Sauerstoff oxydirt dann den Electrolyten und liefert so die beobachteten Zersetzungsprodukte. — H. B. Hill und C. F. Mabery[3]) stellten eine Tetrabrom-

---

1) Journ. f. prakt. Chemie. (N. F.) 42. 1890 S. 568.
2) Chem. Centralbl. 61. 1. 1890. S. 382.
3) Chem. News 47. 1883. p. 40. 52.

propionsäure C_2HBr_4COOH dar, indem sie Bibromacrylsäure in Chloroform löſten und die berechnete Brommenge hinzufügten: $C_2HBr_2COOH + Br_2 = C_2HBr_4COOH$. Der Vorgang erklärt sich, wenn man bedenkt, daß Acrylsäure eine Doppelbindung enthält, durch deren Aufhebung zwei Werthigkeiten frei werden; diese sättigen sich mit Brom, wodurch Tetrabrompropionsäure entsteht. Letztere krystallisirt in asymmetrischen Prismen, die bei 125—126° schmelzen, und löst sich leicht in Alkohol und Aether, auch in heißem Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ja selbst in heißem Wasser. Von den Salzen der Säure wurden das Silber-, Baryum- und Calciumsalz näher untersucht. Weiter gelang die Darstellung von Dichlordibrompropionsäure und ihren Salzen. Die Säure erhält man durch Bromirung von Dichloracrylsäure: $C_2HCl_2COOH + Br_2 = C_2HCl_2Br_2COOH$, oder durch Chlorirung von Dibromacrylsäure: $C_2HBr_2COOH + Cl_2 = C_2HBr_2Cl_2COOH$. Letztere Arbeit ist die schwierigere. Die beiden so erhaltenen Säuren werden als α- und β-Säure unterschieden; sie sind nicht identisch, sondern nur isomer (z. B. Schmelzpunkt der α-Säure 94—95°, der β-Säure 118—120°). Ueber die in Frage stehenden und einige andre Säuren kann man sich mit H. B. Hill die folgenden bildlichen Vorstellungen machen:

CH_2	CBr_2	CBr_2Cl	$CBrCl_2$	$CHBr_2$
‖	‖	|	|	|
CH	CH	$CHCl$ und	$CHBr$	CBr_2
|	|	|	|	|
$COOH$	$COOH$	$COOH$	$COOH$	$COOH$
Acrylsäure	Dibromacrylsäure	Dichlordibrompropionsäure		Tetrabrompropionsäure.

Doch können über die Richtigkeit dieser Structurformeln Zweifel bestehen, da die Dibromacrylsäure auch als $CHBr = CBr - COOH$ aufgefaßt werden kann.

Buttersäure C_3H_7COOH. — Bezüglich dieser Säure liegt nur eine Arbeit von A. Bannow vor[1]), der zu entnehmen ist, daß die reine Säure des Handels in der Regel noch gewisse Mengen einer höheren Säure enthält. Aus der Handelssäure erhält man die chemisch reine Säure, indem man zu-

1) Berl. Ber. 19. 1886. S. 2552.

nächst den Buttersäureäthylester herstellt ($C_3H_7COOC_2H_5$) und diesen dann der fractionirten Destillation unterwirft. Aus der bei 120—121° übergehenden Fraction gewinnt man durch Verseifung die reine normale Buttersäure, welche bei 162—164° siedet.

Valeriansäure C_4H_9COOH. — Die gewöhnliche officinelle Valerian- oder Baldriansäure ist ein Gemisch aus Isovaleriansäure $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ und optisch activer Methyläthylessigsäure $CH(CH_3C_2H_5)COOH$. Außer diesen beiden existiren noch zwei Valeriansäuren, nämlich die normale Valeriansäure, auch Propylessigsäure genannt, $CH_3(CH_2)_3COOH$ und die Trimethylessigsäure $C(CH_3)_3COOH$. — E. Duclaux[1]) weist zunächst darauf hin, daß man bei Oxydation des Amylalkohols $C_5H_{11}OH$ je nach Leitung des Processes verschiedene Produkte erhält. Nimmt man Kaliumhypermanganat als Oxydationsmittel und läßt dasselbe im Ueberschusse und in der Kälte auf Amylalkohol einwirken, so entsteht zwar Valeriansäure; diese geht aber durch erneute Einwirkung des Oxydationsmittels zum Theil in Essigsäure über, welche ihrerseits bei lang andauernder Reaction Kohlensäure und Wasser liefern kann. Arbeitet man dagegen mit einem Ueberschusse von Amylalkohol und hält man die Flüssigkeit während der ganzen Oxydation kalt, so erhält man fast reine Valeriansäure. Von den dennoch entstandenen geringen Mengen Essigsäure kann man die Valeriansäure leicht durch fractionirte Destillation befreien: das erste Viertel des Destillats ist fast reine Valeriansäure, welche durch wiederholte Fractionirung völlig rein erhalten werden kann. Allerdings ist es nur die gewöhnliche Valeriansäure, die man so erhält, also ein Gemisch aus Isovalerian, und Methyläthylessigsäure. Die normale Valeriansäure erhält man aus normalem Amylalkohol oder aus normalem Butylcyanid. Nach E. Fürth[2]) ist sie auch durch Erhitzen von Propylmalonsäure zu erhalten. Man läßt Jodpropyl und Zink auf Malonsäureester einwirken und erhält so die Propylmalonsäure $CHC_3H_7(COOH)_2$. Wird dieselbe erhitzt, so spaltet sich Kohlensäure ab und normale Valeriansäure entsteht

1) Compt. rend. 105. 1887 p. 171.
2) Chem. Ztg. 12. 1888 S. 565.

$CHC_3H_7(COOH)_2 = CO_2 + CH_2C_3H_7COOH$. — R. Rother macht auf einige zusammengesetzte Valerianate aufmerksam,[1] die sich auch zu therapeutischer Anwendung empfehlen würden. Das valeriansaure Ammon des Handels ist ein saures Salz. Wird dasselbe mit Magnesia neutralisirt, so entsteht das Ammoniummagnesiumvalerianat $(NH_4)Mg(C_4H_9COO)_3$, welches nur schwach, jedenfalls nicht nach Baldrian, riecht und süß schmeckt, luftbeständig ist und sich in Wasser und Alkohol leicht löst. Das valeriansaure Magnesium bildet mit Chinin eine Doppelverbindung von der Zusammensetzung $(C_{20}H_{24}N_2O_2)C_4H_9COOH$, $(C_4H_9COO)_2Mg$, welche in wenig Wasser leicht löslich ist, durch viel Wasser aber zersetzt wird. Das Salz ist geruchlos, von sehr schwachem Baldriangeschmack und in Alkohol leicht löslich.

Capronsäure $C_5H_{11}COOH$. — Von der Hexyl- oder Capronsäure sind theoretisch 8 Isomere möglich; sieben davon sind bekannt. Die normale Capronsäure hat die Formel $CH_3(CH_2)_4COOH$ und entsteht bei Oxydation des normalen Hexylalkohols, bei der Buttersäuregährung u. s. w. — E. Drechsel hat die normale Capronsäure der Electrolyse mit Wechselströmen unterworfen.[2] Die reine Säure wurde aus der käuflichen Gährungscapronsäure in der Weise gewonnen, daß man diese zunächst fractionirte und den bei 170° übergehenden Antheil durch oft wiederholtes Ausschütteln mit Wasser von Buttersäure befreite. Hierauf unterwarf man die gewaschene Säure wiederholter fractionirter Destillation und fing nur die bei 202—203° übergehenden Antheile auf, welche aus einer normalen Capronsäure bestanden. Diese wurde in das Magnesiumsalz umgewandelt und letzteres dem Strome einer Wechselstrommaschine ausgesetzt, wobei die Lösung mit doppelkohlensaurem Magnesium ziemlich gesättigt gehalten wurde. Die Gasentwickelung war nur zu Anfang bemerkenswerth, ließ aber bald nach. Oelig riechende Substanzen, wie sie bei gewöhnlicher Electrolyse sich abscheiden, waren nicht bemerkbar. Nach beendeter Arbeit wurde die Säure wieder durch Schwefelsäure frei gemacht und die abgeschiedene Säure sammt dem Waschwasser mit Wasserdampf destillirt. Im Destillate waren Capron-, Valerian- und Buttersäure nachweisbar, während

1) Chemik. Ztg. 11. 1887. Rep. S. 145.
2) Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 34. 1886 S. 135.

der nicht flüchtige Rückstand Oxal-, Bernstein-, Adipin-, Oxycapron- und Glutarsäure enthielt. Die Bildung dieser Säuren erklärt sich durch fortschreitende Oxydation der Capronsäure; z. B. $C_5H_{11}COOH + O = C_5H_{10}(OH)COOH$ Oxycapronsäure; $C_5H_{10}(OH)COOH + O_2 = C_4H_8(COOH)_2 + H_2O$, also aus der Oxycapronsäure $C_6H_{12}O_3$ die entsprechende zweibasische Säure mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen, die Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$. Weitergehende Oxydation liefert dann Kohlensäure und eine einbasische Oxysäure mit Mindergehalt von einem Atom Kohlenstoff, z. B. $C_4H_8(COOH)_2 + O = CO_2 + C_4H_8OHCOOH$ Oxyvaleriansäure. Diese geht wieder in die zweibasische Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt über u. s. w., bis in vorletzter Phase Oxalsäure und in letzter Kohlensäure und Wasser entstehen. Nur die niederen Fettsäuren dürften durch Reduction von Oxysäuren entstehen, z. B. $C_4H_8OHCOOH + H_2 = H_2O + C_4H_9COOH$ Valeriansäure. Schwieriger ist die Erklärung, warum der Wechselstrom ganz andere Produkte der Electrolyse liefert, als der gewöhnliche galvanische Strom, eine Erklärung, welche von Drechsel auf Grund der Annahme versucht wird, daß die durch den Strom erzeugten Jonen nicht sofort weiter zerfallen, ferner daß sie Polarität besitzen und also durch den Strom gerichtet werden, und endlich daß auch hierzu eine gewisse Zeit beansprucht wird. Das Nähere wolle man im Original nachlesen.

Caprinsäure $C_9H_{19}COOH$. — Durch A. und P. Buisine[1]) ist auf eine neue Quelle zur Gewinnung von Caprinsäure hingewiesen worden, nämlich auf die Wollwaschwässer. Man säuert dieselben an, wobei sich eine schmierige Masse ausscheidet, ein Gemisch aus Kaliseifen und neutralen Fetten. Diese Masse enthält ungefähr 5% Caprinsäure. Dies gilt jedoch nur für die Fettseifenmischung, welche man aus alten Wollwaschwässern gewinnt, so daß die Caprinsäure offenbar durch Zersetzungsvorgänge gebildet worden ist, welche nach Buisine durch Mikroben veranlaßt werden. Die fettige Masse wird behufs Gewinnung der Caprinsäure mehrere Male mit kaltem Wasser gewaschen, dann mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug wird filtrirt und durch Destillation vom

1) Compt. rend. 105. 1887. p. 614.

Aether befreit. Ein braunes, unangenehm riechendes Fett hinterbleibt, welches man 5—6mal mit kochendem Wasser auszieht. Die wässrige Lösung wird filtrirt, sie sieht gelblich aus und reagirt stark sauer. Man sättigt sie mit Soda und engt stark ein, worauf man filtrirt und das Filtrat mit Aether ausschüttelt. Hierdurch wird noch vorhandenes emulgirtes Fett beseitigt. Die wässrige Seifenlösung wird endlich mit Schwefelsäure zersetzt; die Fettsäuren scheiden sich aus und werden mit Aether weggelöst. Nach dem Verdunsten des ätherischen Auszugs hinterbleibt ein braunes Oel, welches man zunächst durch Erhitzen mit Wasser im Dampfstrom von flüchtigen Fettsäuren befreit. Hierauf wird der Rückstand mit Wasser erhitzt und mit Barymhydroxyd bis zu schwach alkalischer Reaction versetzt. Bis auf eine kleine Menge von ölsaurem Baryum geht alles in Lösung. Man läßt abkühlen, filtrirt und leitet in das Filtrat Kohlensäure, um den freien Baryt zu fällen. Die wässrige Lösung wird dann stark concentrirt, wobei man eine syrupdicke Lösung des fettsauren Baryums erhält. Diese löst man in kochendem Alkohol und läßt die Lösung erkalten, wobei sich fast reines önanthylsaures Baryum $(C_6H_{13}COO)_2Ba$ abscheidet. Das Filtrat wird vom Alkohol befreit, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt. Die ausgeschiedenen Fettsäuren löst man mit Aether weg, verdunstet den Aether und kocht den öligen Rückstand mehrfach mit Wasser. Hierdurch löst man alle Caprinsäure weg. Die wässrigen Filtrate werden mit Soda neutralisirt, eingedampft und mit Schwefelsäure zersetzt. Die Fettsäure wird mit Aether extrahirt, das Extract verdunstet, wobei reine Caprinsäure hinterbleibt, die in der Kälte eine krystallinische butterartige Masse von stark ranzigem Geruche bildet und bei 31° schmilzt. Sie löst sich in Aether, Alkohol und sehr wenig in kochendem Wasser. Aus heißer wässriger Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in Nadeln ab.

Laurinsäure $C_{11}H_{23}COOH$, Tridecylsäure $C_{12}H_{25}COOH$ und Myristinsäure $C_{13}H_{27}COOH$. — Die Myristinsäure wird, wie C. Reimer und W. Will[1]) gezeigt

1) Berl. Ber. 18. 1885, S. 2011.

haben, am besten aus den Früchten von Myristica Surinamensis gewonnen, da diese reich an Trimyristin sind. Letzteres kann man mit Aether extrahiren; es bildet seidenglänzende Krystallmassen, welche sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform lösen, und schmilzt bei 55°, nach dem Erstarren aber schon bei 49°. Seine Zusammensetzung ist bekanntlich $(C_{13}H_{27}COO)_3C_3H_5$, also Myristinsäureglycerylester. Nach E. Lutz[1]) behält das Myristin seinen normalen Schmelzpunkt, wenn man, ohne über 55° erhitzt zu haben, das geschmolzene Glycerid schnell abkühlt oder wenn man bis 57° erhitztes Myristin auf 50° abkühlt und bei dieser Temperatur längere Zeit erhält. Es giebt also zwei Myristinmodificationen, von denen die eine bei 55, die andere bei 49° schmilzt. Aus dem Myristin wurde durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge und Zersetzung der Seife mit Säure die freie Myristinsäure gewonnen, welche nach vielfachem Umkrystallisiren aus Alkohol rein war und eine weiße seidenglänzende Krystallmasse vom Schmelzpunkt 54° bildete. In Wasser ist Myristinsäure nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. — Die Myristinsäure wurde in heißem Alkohol gelöst und trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Es scheidet sich Myristinsäureäthylester $C_{13}H_{27}COOC_2H_5$ ab. Durch wiederholte fractionirte Destillation erhielt man den Ester rein als bei 295° siedende, wasserhelle, aromatisch riechende Flüssigkeit, die in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt und dann bei 11° wieder schmilzt. Der Ester ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether schwer, in Petroleumbenzin leicht löslich. — Erhitzt man den Ester im geschlossenen Glasrohre mit starker Ammoniaklösung 5—6 Stunden lang auf 220—230°, so entstehen weiße glänzende Krystallblättchen von Myristinsäureamid $C_{13}H_{27}CONH_2$, welche bei 102° schmelzen, in Wasser nicht, in Aether schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich sind. Das Amid wurde dann mit Brom verrieben, mit Natronlauge versetzt und im Wasserbade erwärmt. Ist die ganze Masse schleimig und weiß geworden, so ließ man erkalten und säuerte mit Salzsäure an. Nach dem Filtriren, Abpressen und Umkrystallisiren aus heißem Alkohol hatte man reinen Myri=

1) Berl. Ber. 19. 1886 S. 1433.

stintridecylharnstoff $CO\begin{matrix}-NH(C_{13}H_{27}CO)\\-NH(C_{13}H_{27})\end{matrix}$, welcher weiße seidenglänzende Nadeln bildet, die bei 103° schmelzen. Mischt man denselben im trocknen Zustande mit trocknem Aetzkali und unterwirft das Gemenge der trocknen Destillation, so geht anfangs eine wasserhelle Flüssigkeit, später eine weiße Masse, wahrscheinlich eine Wasserverbindung des Tridecylamins $C_{13}H_{27}NH_2$, über. In der Retorte bleibt kohlensaures und myristinsaures Kalium zurück. Die Reaction ist durch folgende Gleichung wiederzugeben: $CO(NHC_{13}H_{27}CO)(NHC_{13}H_{27}) + 3KOH = C_{13}H_{27}NH_2 + C_{13}H_{27}COOK + K_2CO_3 + NH_3$. Das reine Tridecylamin ist eine weiße, glänzende, fettige Masse von laugenartigem Geruche (?), die bei 27° schmilzt und bei 265° siedet. Sie zieht Wasser mit Begier an, ebenso Kohlensäure, und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Das Tridecylamin verbindet sich mit Salzsäure, Schwefelsäure, Platinchlorid u. s. w. Wird es mit Brom und Natronlauge erhitzt, so geht es in Tridecylnitril $C_{12}H_{25}CN$ über, nach den Gleichungen: $C_{13}H_{27}NH_2 + 2Br_2 + 2NaOH = C_{13}H_{27}NBr_2 + 2H_2O + 2NaBr$; $C_{13}H_{27}NBr_2 + 2NaOH = C_{12}H_{25}CN + 2H_2O + 2NaBr$. Das reine Tridecylnitril ist ein wasserhelles, aromatisch riechendes Oel, welches bei 275° siedet, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. — Wird Tridecylnitril mit conc. Schwefelsäure gemischt und das Gemisch nach 24 St. in viel kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich Tridecylsäureamid aus: $C_{12}H_{25}CN + H_2O = C_{12}H_{25}CONH_2$. Dasselbe bildet feine seidenglänzende Blättchen, welche bei 98·5° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether aber leicht löslich sind. Wird es mit Säuren oder Alkalien gekocht, so entsteht die Tridecylsäure $C_{12}H_{25}COOH$, eine feste krystallinische Substanz, welche bei 40·5° schmilzt.

Es ist also auf diese Weise die Ueberführung der Myristin- in die nächst niedrige Fettsäure, die Tridecylsäure, gelungen. In ganz analoger Weise ist nun auch der „Abbau von der 13. in die 12. Reihe", also von der Tridecyl- zur Duodecyl- oder Laurinsäure möglich.

Die so erhaltene Laurinsäure $C_{11}H_{23}COOH$ bildete nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weiße, in Wasser unlös-

liche, in Aether leicht lösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 35°. Die aus Lorbeerfett gewonnene Laurinsäure schmilzt dagegen bei 43·5 bis 48·6°.

H. Nördlinger[1]) hat die Oxydation der Myristinsäure mit Salpetersäure durchgeführt und nachgewiesen, daß hierbei vorwiegend Dicarbonsäuren, namentlich Bernstein- und Adipinsäure entstehen. — C. Hell und S. Twerdomedoff[2]) haben in Erdmandelöl (aus den Wurzelknollen von Cyperus esculentus) neben Oelsäureglycerid, welches den Hauptbestandtheil des Oels bildet, auch Myristinsäureglycerid gefunden. Das hierbei gewonnene Material benutzten sie um einige neue Derivate der Myristinsäure darzustellen. Mischt man Myristinsäure mit rothem Phosphor und läßt die nöthige Menge Brom zufließen, so entsteht Monobrommyristinsäure $C_{13}H_{26}BrCOOH$, welche weiße, fettglänzende, warzenförmig gruppirte Nädelchen vom Schmelzpunkt 36° bildet. Durch Kochen mit Natronlauge und Zerlegung des entstandenen Salzes mit Schwefelsäure erhält man Monoxymyristinsäure $C_{13}H_{26}OHCOOH$, eine weiße, krystallinische Masse, die bei 51—51·5° schmilzt. Bei Einwirkung von Ammoniak auf Brommyristinsäure unter Druck entsteht dagegen Monamidomyristinsäure $C_{13}H_{26}NH_2COOH$, ein weißes, krystallinisches Pulver, welches bei 253° schmilzt und gänzlich unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist. Endlich bildet sich bei Wechselwirkung von Anilin und Brommyristinsäure die Anilidomyristinsäure $C_{13}H_{26}(C_6H_5NH)COOH$, die eine talkähnliche, weiße, bei 143° schmelzende, in heißem Aether und Alkohol leicht lösliche Substanz ist.

Bienenwachs.

Ueber die Zusammensetzung des Bienenwachses ist neuerdings eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht worden, welche unsre Kenntnisse wesentlich erweitert haben. Bisher war folgendes bekannt. Das gelbe Wachs besteht aus 46—47% verseifbaren und 53—54% „nicht verseifbaren" Bestandtheilen. „Nicht verseifbar" nannte man denjenigen Antheil, der nach

---

1) Berl. Ber. 19. 1886. S. 1893.
2) Ebenda 22. 1889. S. 1742. 1745.

dem Kochen des Wachses mit Alkalien und Verdünnen des Seifenleims mit Wasser als unlöslicher Körper sich abscheidet. Dies ist Myricyl- oder Melissylalkohol $C_{30}H_{61}OH$, welcher aber nur durch Verseifung des im Wachs enthaltenen Myricins oder Palmitinsäuremyricylesters $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$ frei geworden ist; als wasserunlöslich scheidet er sich ab, was aber nicht hindern kann, das Wachs dennoch als vollständig verseifbar im chemischen Sinne zu bezeichnen. Als nähere Bestandtheile des Bienenwachses bezeichnete man 10% Cerotinsäurecerylester oder Cerin $C_{26}H_{53}COOC_{27}H_{56}$ und 90% Myricin, wußte aber schon, daß auch noch gegewisse Mengen andrer Stoffe vorhanden seien, nämlich ein gelber harziger Farbstoff, Geruch- und Schmeckstoffe u. s. w. 10% des Wachses, also das Cerin, lösen sich leicht in Weingeist, während die 90% Myricin kaum löslich darin sind. Später erkannte man, daß Bienenwachs nicht Cerin, sondern freie Cerotinsäure $C_{26}H_{53}COOH$ enthalte, und zwar 12—14%, welche sich im Alkohol lösen, während der Alkoholunlösliche Rest von 86—88% aus Myricin besteht. Auch nahm man Spuren eines schwer isolirbaren Oleïns, Ceroleïn genannt, im Wachse an. Schalfejew fand ferner, daß die Cerotinsäure des Bienenwachses ein Gemisch verschiedener Säuren sei, von denen sich nur die bei 91° schmelzende Schalfejew'sche Säure $C_{33}H_{67}COOH$ rein isoliren ließ. Endlich wurde vielfach angenommen, daß das gelbe Wachs beim Bleichen eine chemische Veränderung erleide, indem das Myricin in Palmitin- und Cerotinsäure sich verwandle; hierdurch sei die krystallinische Beschaffenheit von weißem Wachs bedingt.

Von neueren Untersuchungen seien zunächst die von F. Nafzger[1]) über die Säuren des Bienenwachses erwähnt. Das Wachs wurde etwa 20 mal mit starkem Alkohol ausgekocht, wobei man das Cerin in Lösung erhielt, doch auch geringe Mengen von Myricin. Um letztere zu beseitigen, mußte eingedampft und nochmals mit Alkohol ausgekocht werden, wobei das Myricin zurückblieb. Die alkoholische Lösung schied Cerotinsäure ab, welche mit alkoholischer Natronlauge verseift wurde; die getrocknete Seife wurde mit heißem Petroleumäther

1) Liebigs Annalen 224. 1884. S. 225.

extrahirt und dann mit Säure zersetzt. Die ausgeschiedene Fettsäure schmilzt bei 76⁰, nach häufigem Umkrystallisiren bei 77·5⁰, während man durch fractionirte Fällung mit Kupferacetat und weitere Reinigungsarbeiten zu einer bei 78⁰ schmelzenden Cerotinsäure gelangte. Dieselbe erstarrte schön krystallinisch und ließ sich nicht weiter in unter sich verschiedene Antheile zerlegen. Die Analyse der freien Säure führte zur Formel $C_{25}H_{51}COOH$, die Untersuchung des Bleisalzes dagegen zu $C_{26}H_{53}COOH$. Als Nebenprodukt bei der Reinigung der rohen Cerotinsäure erhielt man auch eine höher schmelzende Säure (89—90⁰) von der Formel $C_{29}H_{59}COOH$ (Melissinsäure) oder $C_{30}H_{61}COOH$. Die Mutterlauge von der rohen Cerotinsäure hinterließ beim Verdunsten eine gelbliche Masse, die wahrscheinlich aus Oelsäure (oder mehreren Oelsäuren) und dem Riechstoffe des gelben Bienenwachses bestand. — Der in Alkohol nicht lösliche Antheil des Wachses, das Myricin, wurde mit alkoholischer Kalilauge bis zur klaren Lösung verseift. Die Seife wurde einem Reinigungsprocesse unterworfen und dann zersetzt. Die Fettsäuren zeigten den Schmelzpunkt 58⁰. Man konnte aus ihnen geringe Mengen von reiner, bei 61·5⁰ schmelzender Palmitinsäure darstellen. Die Mutterlauge der letzteren lieferte einen wachsartig riechenden, dunkelgelben Rückstand vom Schmelzpunkt 44⁰, wahrscheinlich eine Oelsäure. — Das Ergebniß der Untersuchung wäre sonach dahin zusammenzufassen, daß Bienenwachs enthält: 1) freie Cerotinsäure $C_{26}H_{52}O_2$ oder $C_{27}H_{54}O_2$; 2) freie Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$ oder $C_{31}H_{62}O_2$; 3) sog. Myricin, dessen Säuren Palmitin- und Oelsäuren sind; der Alkohol des Myricins ist nicht neu bestimmt worden.

Durch F. Schwalb wurden die nicht sauren Bestandtheile des Bienenwachses einem näheren Studium unterzogen.[1]) Bienenwachs vom Schmelzpunkt 61—62⁰ wurde mit Alkohol ausgezogen; das weggelöste Cerin (Cerotinsäure) schmolz bei 74—75⁰, das ungelöste Myricin bei 63—64⁰. Das Bienenwachs enthielt 55·25 und das Myricin 58·29% nicht saure Bestandtheile, was bestätigt, daß im Bienenwachs

1) Chem. Centralbl. (3) 16. 1885. S. 354. — Lieb. Ann. 235. 1886. S. 106.

freie Säure vorhanden ist, und zwar berechnet sich ihre Menge auf 5·21%. — Das Myricin wurde mit alkoholischer Natronlauge verseift, der Alkohol abdestillirt, der gallertartige Rückstand mit Wasser aufgekocht und die Seife ausgesalzen, nach dem Erstarren aber noch durch ein Tuch ausgepreßt. Durch Ausschleifen war das noch der Seife anhaftende Alkali, durch Abpressen und Trocknen bei 100—120° das Wasser zu beseitigen. Die absolut trockne Seife wurde mit Petroleumäther (Siedep. 60—90°) fractionirt extrahirt. Die einzelnen Fractionen schieden beim Erkalten die gelösten Alkohole aus, und letztere besaßen stets zunehmenden Schmelzpunkt. In den letzten Auszügen war fast reiner Myricylalkohol vom Schmelzpunkt 83—84° enthalten. — Die ersten Fractionen enthalten die in Petroleumäther leichter löslichen Bestandtheile. Sie wurden einer systematischen fractionirten Krystallisation unterworfen, bei welcher die am höchsten schmelzenden Antheile mit reinem Petroleumäther, die nächst niedriger schmelzenden mit der Mutterlauge der vorhergehenden höher schmelzenden Substanzen umkrystallisirt wurden. So waren in den ersten Krystallisationen die höchst schmelzenden, in den letzten Mutterlaugen die niedrigst schmelzenden Stoffe enthalten. Es wurden die folgenden Fractionen erhalten: 1) Perlmutterglänzende bei 60—60·5° schmelzende Blättchen eines Kohlenwasserstoffs C_nH_{2n+2}, also aus der Paraffinreihe, welcher ohne Zersetzung über 300° erhitzt werden kann und im Vacuum unzersetzt destillirt. In Aether, Petroleumäther und Benzol ist er schon in der Kälte leicht, in Alkohol dagegen selbst beim Kochen nur spurenweise löslich. Durch Reinigungsarbeiten geht sein Schmelzpunkt bis auf 59·5° herab. 2) Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 66°, aus denen sich ein Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe mit dem Schmelzpunkt 67° isoliren ließ. — Von diesen beiden Kohlenwasserstoffen enthält das Bienenwachs etwa 5—6% und zwar ist der erste wahrscheinlich normales Heptakosan $C_{27}H_{56}$ und der zweite normales Hentriakontan $C_{31}H_{64}$. Wahrscheinlich sind jedoch noch niedrigere Glieder der Reihe im Wachse vorhanden, deren Isolirung nicht gelungen ist. — Die in Petroleumäther schwerer löslichen Stoffe wurden in ganz analoger Weise wie die leicht löslichen recti-

ficirt; da hierbei aber nur unwesentliche Schmelzpunktsänderungen zu erzielen waren, mußte noch die Methode des unvollkommenen Lösens zu Hülfe genommen werden; d. h. es wurden die Fractionen mit Petroleumäther auf eine zur völligen Lösung ungenügenden Temperatur erwärmt und dann im Warmwassertrichter abfiltrirt, wobei sich ein Filtrat und ein Rückstand ergiebt. Endlich wurde zum Umkrystallisiren zuletzt Benzol (Benzin) verwendet. Es ergaben sich zwei höher schmelzende Antheile, der eine mit dem Schmelzpunkt 84·5° und dem Erstarrungspunkt 83—82·5°, der andere mit dem Schmelzpunkt 85—85·5° und dem Erstarrungspunkt 84—83·5°. Beide Substanzen zeigen im erstarrten Zustande concentrische, wellenförmige Ringe, was für Wachsalkohole characteristisch ist. Die Analyse der beiden Fractionen führte zu den Formeln $C_{31}H_{64}O$ oder $C_{32}H_{66}O$. Sehr umständliche chemische Untersuchungen, über die man im Original nachlesen wolle, führten jedoch dazu, die erstere Formel für die richtigere erklären zu müssen, so daß also ein Melissylalkohol $C_{31}H_{63}OH$ vorlag, während der gewöhnlich so bezeichnete Alkohol die Formel $C_{30}H_{61}OH$ besitzt. Derselbe bildet im krystallisirten Zustande weiße, feine Krystallnädelchen. Er liefert bei der Oxydation eine Wachssäure $C_{30}H_{61}COOH$, welche bei 89° schmilzt und von der eine Reihe von Salzen und Estern hergestellt wurden. — Aus den niedriger schmelzenden Antheilen der Wachsalkohole wurden zunächst zwei Fractionen mit den Schmelzpunkten 72·5—73° und 82° erhalten, deren Trennung durch Umkrystallisiren keine Aussicht auf Erfolg bot. Es wurde daher jede Fraction durch Erhitzen mit Natronkalk in ein Gemisch der entsprechenden fettsauren Salze übergeführt; diese wurden durch Salzsäure zersetzt, die Fettsäuren von Fremdkörpern befreit und hierauf einer fractionirten Fällung mit Magnesiumacetat unterworfen. So wurden erhalten die Säuren: 1) $C_{26}H_{52}O_2$ oder $C_{27}H_{54}O_2$ vom Schmelzpunkt 78·5°, welcher ein Cerylalkohol von der Formel $C_{26}H_{54}O$ oder $C_{27}H_{56}O$ entspricht; 2) $C_{25}H_{50}O_2$ oder $C_{24}H_{48}O_2$ vom Schmelzpunkt 75·5°, wozu ein Wachsalkohol $C_{25}H_{52}O$ oder $C_{24}H_{50}O$ gehören würde. — Das Ergebniß der Untersuchung führt mithin dazu, daß Bienenwachs 1) Heptacosan $C_{27}H_{56}$ und Hentriacontan $C_{31}H_{64}$, beide normal; 2) Cerylalkohol $C_{27}H_{55}OH$ oder vielleicht

$C_{26}H_{53}OH$ und einen Alkohol $C_{25}H_{51}OH$ oder $C_{24}H_{49}OH$; 3) als höchst schmelzenden Alkohol einen Melissylalkohol $C_{31}H_{63}OH$ enthält.

Auch A. u. P. Buisine haben sich wiederholt mit der Untersuchung von Bienenwachs beschäftigt [1]), allerdings hauptsächlich vom analytischen Standpunkte aus. Sie constatiren zunächst, daß der Cerotinsäuregehalt des gelben Bienenwachses sehr gleichmäßig zwischen 13·5 und 15·5% liegt. Die gebundenen Säuren kann man als Palmitinsäure berechnen; ihr Betrag macht in gelbem französischem Wachs 32·85 bis 34·67% aus, was 86·76 bis 91·58% Myricin entsprechen würde. Es hat sich herausgestellt, daß ein Wachs um so ärmer an Gesammtsäuren ist, je intensiver gelb es gefärbt erscheint. Die Jodzahl von Bienenwachs (% Jod, welche Wachs aufnimmt) beträgt 8·2 bis 11, was einem Oelsäuregehalt von 9—12% entspricht; doch hat an dieser Jodbindung nicht blos die Oelsäure, sondern auch ein gewisser Betrag ungesättigter Kohlenwasserstoffe Antheil. Die Menge der Kohlenwasserstoffe läßt sich in der Weise bestimmen, daß man zunächst das Wachs mit Aetzkali oder Kalikalk erhitzt, wobei die Alkohole unter Wasserstoffentwicklung in fettsaure Alkalien verwandelt ($C_nH_{2n+2}O + KOH = C_nH_{2n-1}O_2K + 4H$), die vorhandenen Säuren neutralisirt, die Kohlenwasserstoffe aber nicht verändert werden, und dann den Reactionsrückstand mit Aether auszieht, wobei die Kohlenwasserstoffe in Lösung gehen. Man erhält so 12·72 bis 13·78% Kohlenwasserstoffe, welche eine wenig gefärbte, bei 49·5° schmelzende, wachsartige Masse bilden; sie lösen sich in Aether, Petroleumäther, Benzin und Chloroform. Die Jodzahl dieser Kohlenwasserstoffe ist 22·05, was beweist, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe neben den gesättigten vorhanden sein müssen. 12·72—13·78 Kohlenwasserstoffe brauchen also 2·8 bis 3·04 Jod, welcher Werth, von der Jodzahl des Bienenwachses abgezogen, als Grenzwerthe für das durch Oelsäure absorbirte Jod 5·16 bis 8·2% erscheinen läßt. Dies entspricht einem Oelsäuregehalt von 5·7 bis 9·1%. — Den Alkoholgehalt des Wachses kann man nur angenähert bestimmen, nämlich z. B. unter der An=

1) Bull. Soc. Chim. (3. Série) 3. 1890 p. 867 — 4. 1890 p. 465

nahme, daß aller Alkohol Melissylalkohol sei. Man erhitzt dabei in der schon besprochenen Weise das Wachs mit Aetzkali und mißt den entwickelten Wasserstoff, dessen Menge man für 1 g Wachs zu 53·5 bis 57·5 ccm findet. Hieraus berechnet sich ein Gehalt von 52·5 bis 56·5% Melissylalkohol und ein Verhältniß zwischen Melissylalkohol und Palmitinsäure wie 1 zu 1·58 bis 1·65 (statt theoretisch für Myricin 1 : 1·71). — Das reine trockne gelbe Bienenwachs zeigt mithin die folgende Zusammensetzung:

Cerotinsäure	13·5 —15·5 %	Verhältniß 1:3·5 bis 3·8
Palmitinsäure	32·85—34·67%	
Myricin	86·76—91·58%	
Oelsäure	9 —12 %	(aus der Jodzahl des Wachses)
Oelsäure	5·7 — 9·1 %	(nach Abzug des von ungesättigten Kohlenwasserstoffen absorbirten Jods).
Melissylalkohol	52·5 —56·5 %	
Kohlenwasserstoffe	12·72—13·78%	mit Jodzahl 22·05.

Der letztangeführte Werth weicht beträchtlich von dem durch Schwalb gefundenen (5—6%) ab, wird aber durch C. Mangold [1]) bestätigt.

Interessant war es nun, auch im Vergleich hiermit gebleichtes oder weißes Wachs einer Untersuchung zu unterziehen. Es ergab sich, daß die an der Luft und im Licht gebleichten Wachsarten sich vom gelben Wachs nur durch eine niedrigere Jodzahl (6—7) und einen geringeren Kohlenwasserstoffgehalt (11—12%) unterscheiden. Es ist also anzunehmen, daß während des Bleichprocesses die ungesättigten Verbindungen des Wachses (Kohlenwasserstoffe und Oelsäuren) sich durch Oxydation sättigen; z. B. betrug die Jodzahl der Kohlenwasserstoffe nur noch 14·3 bis 15, während der Schmelzpunkt derselben auf 51·5 bis 53° gestiegen war. — War dem zu bleichenden Wachse Talg zugesetzt worden (3—5%, siehe später), so zeigte das gebleichte Wachs einen höheren Gehalt an Fettsäuren (Säurezahl 21—23), eine niedrigere Jodzahl (6—7) und einen etwas geringeren Gehalt an Kohlen=

1) Chemik. Ztg. 15. 1891. S. 799.

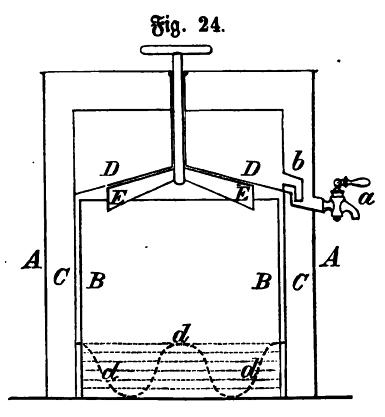
wasserstoffen (11—12%). Fand die Bleichung auf chemischen Wege statt, so sind die Ergebnisse der Analyse sehr schwankende; z. B.

Art der Bleichung Mit	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl	% Kohlenwasserstoffe
5% Terpentinöl in Luft	20·2	100·4	6·78	12·39
Wasserstoffsuperoxyd .	19·87	98·42	6·26	12·53
Knochenkohle	19·71	93·20	11·36	13·30
Kaliumhypermanganat	21·96—22·63	99·23—103·29	2·64—5·8	13·3 —13·34
Kaliumbichromat . . .	21·86—23·43	98·90—107·72	1·08—7·94	11·77—13·24

(Säurezahl = mg Aetzkali zur Absättigung der freien Säure in 1 g Wachs; Verseifungszahl = mg Aetzkali zur Verseifung von 1 g Wachs).

Die Reinigung von Rohwachs geschieht in der Regel durch wiederholtes Umschmelzen, bei dem sich die Verunreinigungen absetzen; das erstarrte Wachsbrod wird dann mechanisch von dem untersten schmutzigen Theile befreit. Dieses Umschmelzen geschieht in der Regel über Wasser. Zur bequemeren Ausführung dieser Reinigung hat A. Schüller den in Fig. 24 skizzirten Apparat construirt (D. R. P. 33777)[1]). In den Cylinder B kommt das Rohwachs. Derselbe ist am untersten Theile des Mantels siebartig gelocht. Ueber ihn wird möglichst dicht anschließend der

Fig. 24.



zweite Cylinder C geschoben, welcher unten, dem gelochten Theile von B entsprechend, Ausschnitte d besitzt. Oben nahe über dem oberen Ende von B trägt C das kegelförmig gestaltete Sieb D, welches von der Welle des Rührwerks E durchdrungen wird. Letzteres liegt mit seinen Flügeln dicht unter D. Die Cylinder BC stehen in dem heizbaren Wasser=

1) Chemik. Ztg, 10. 1886. S. 53.

bade A. Das erwärmte Wasser bringt durch d und den Siebmantel von B in das Rohwachs ein, bringt dies zum Schmelzen und Aufsteigen. Oben wird das flüssige Wachs von dem Rührwerk E gefaßt und durch das Sieb D in den oberen Raum von C befördert, von wo es gereinigt durch b und a abfließt. Offenbar muß Sorge getragen werden, daß nicht auch Wasser durch D tritt.

Das Bleichen des Wachses kann in sehr verschiedener Weise geschehen. Die gewöhnlichste Art ist die, das Wachs zu „bändeln", d. h. in dünne Bänder zu verwandeln und diese im angefeuchteten Zustande dem directen Sonnenlichte und der Luft auszusetzen, wobei man häufig wendet. Das so vorgebleichte Wachs wird dann nochmals geschmolzen, filtrirt und abermals gebändelt, jetzt aber der Naturbleiche unter solchen Vorsichtsmaßregeln unterworfen, die eine mechanische Verunreinigung möglichst ausschließen. Statt der Bändelung kann man auch die Verwandlung des Bienenwachses in Faden oder Körner benutzen. Bei dieser Naturbleiche unterliegt nach A. und P. Buisine der Farbstoff des Wachses einer vollständigen Oxydation, die an einzelnen Punkten beginnt und von diesen aus sich dann schnell ausbreitet. Im Dunklen erfolgt diese Bleiche nicht, selbst reiner Sauerstoff oder Ozon wirken im Dunklen nicht ein. Im Lichte dagegen ist es besonders der ozonisirte Sauerstoff, welcher eine schnelle Bleichung bewirkt. Die Temperatur bleibt ohne Einfluß; maßgeblich ist in erster Linie das Sonnenlicht, erst in zweiter der Gehalt der Luft an activem Sauerstoff. Diese Behauptung wird insbesondere auch dadurch gestützt, daß die Bleichung selbst im luftleeren Raume, in Kohlensäure u. s. w. eintritt, falls für starke Belichtung gesorgt wird, freilich viel langsamer, als in Luft. Daß man das Wachs feucht hält hat den Zweck, durch kräftige Wasserverdunstung die Bildung von Ozon zu befördern. In Frankreich setzt man dem zu bleichenden Wachse stets 3—5 % Talg zu. Hierdurch soll das gebleichte Wachs weniger spröde werden; aber auch die Bleichung wird begünstigt, ja es ist nur hierdurch die Erzielung von völlig weißem Wachs möglich. Der Talg wirkt bei der Bleiche seines Oelsäuregehalts wegen mit. Die Oelsäure oxydirt sich nämlich und regt hierdurch gleichzeitig die Oxydation des Farbstoffes an. In ganz analoger Weise wirkt auch

ein Zusatz von gereinigtem Terpentinöl (angeblich bis 12—20%); indem das Terpentinöl sich oxydirt, führt es auch die Oxydation des Farbstoffs herbei, wobei wohl auch die Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, welche beim Verdunsten und Verharzen des Terpentinöls in Gegenwart von Wasser entstehen, eine Rolle spielt. — Eine andre Art der Bleiche beruht auf der Entfärbung mit Thierkohle, welche man dem geschmolzenen Wachse einrührt; das filtrirte Wachs ist fast weiß. — Die chemische Bleiche bedient sich oxydirender Agentien, wie übermangansaures oder doppeltchromsaures Kalium oder Wasserstoffsuperoxyd (letzteres besonders bei Wachs in Fäden oder Körnern wirksam). Reductionsmittel (z. B. schweflige Säure) wirken auf den Farbstoff des Bienenwachses nicht ein; Chlor ist nicht benutzbar, weil es nicht blos den Farbstoff zerstört, sondern chemisch gebunden wird und das Wachs für manche Verwendung unbrauchbar macht. — H. Barnouvie[1]) ist übrigens der nicht verständlichen Ansicht, daß die Bleichung des Wachses am besten gelinge, wenn man die Naturbleiche theils in directem Sonnenlicht, theils in der Nachtkühle ausführe; die letztere soll besonders förderlich sein. — Zur Bleiche besonders geeignet wird nach W. Brüning (Am. P. 421904) das gelbe Bienenwachs, wenn man es mittelst eines Dampf- oder Gasstrahls zu einem Pulver zerstäubt.[2]) Es läßt sich dies wohl zugeben, da natürlich die Bleichung um so schneller vorschreiten wird, je feiner vertheilt das Wachs ist.

Ueber die Eigenschaften von Wachs liegen zum Theil sehr abweichende Angaben vor, wie aus den schon gemachten und noch folgenden Mittheilungen klar wird. A. H. Allen[3]) hat die folgenden physikalischen Constanten ermittelt:

	Dichte, bez. auf Wasser von 15·5° = 1 bei 15—18° C.	bei 98—99° C.	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
Gelbes Bienenwachs	0·963	0·822	63 ° C.	60·5° C.
Chemisch gebleichtes Bienenwachs	0·964	0·827	63·5° „	62·0° „
An Luft gebleichtes Bienenwachs	0·961	0·818	63 ° „	61·5° „

1) Seifenfabrikant 5. 1885. S. 185.
2) Chemik. Ztg. 14. 1890 S. 378.
3) Ebenda 10. 1886. Rep. S. 273.

Nach E. Dieterich[1]) liegt die Dichte des Bienenwachses zwischen 0·963 und 0·966. Derselbe fand die Säurezahl zu 19—21, die Esterzahl zu 74—77 und das Verhältniß beider Zahlen zu einander gleich 1 : 3·6 bis 3·8. Unter Esterzahl versteht man die Differenz aus Verseifungs- weniger Säurezahl. Der Schmelzpunkt von gelbem Wachs liegt bei 63·5 bis 64·5° und der Erstarrungspunkt etwa 2·5° niedriger. Kocht man Wachs bis 2 Stunden lang mit 300 Thl. Weingeist von D = 0·83 am Rückflußkühler, so löst es sich (unter Abscheidung von 0·6—1·5% Schmutz) vollständig auf, bleibt aber nur in der Hitze völlig gelöst. G. Buchner[2]) fand für gelbes Wachs die Säurezahl zu 20·08, die Verseifungszahl zu 93·88 im Mittel. Die gleichen Werthe für naturgebleichtes Wachs sind 19·87 und 94·82, für chemisch gebleichtes Wachs 22·02 bis 24 und 98·17 bis 98·56. Von verschiednen Seiten wird jedoch angezweifelt, daß diese Zahlen mit reinem Wachs gewonnen worden sind, da sie höhere Werthe für das gebleichte Wachs ergeben, als für das ungebleichte. So behauptet R. Kayser[3]), die Bleiche bewirke keine merkliche Aenderung in diesen chemischen Constanten; vielmehr liege die Säurezahl zwischen 19·1 und 20·4, die Esterzahl zwischen 74·0 und 76·5. Diese Angaben stehen mit den von Buisine gemachten in Widerspruch, wonach allerdings je nach der Bleichmethode auch Ueberschreitungen dieser Grenzzahlen eintreten können.

Die Prüfung des Wachses auf Verfälschungen ist in letzter Zeit von den verschiedensten Seiten in wissenschaftlicher Weise ausgeführt worden; hervorgehoben sei nur die bedeutendste Arbeit, welche von A. und P. Buisine herrührt[4]). Verfälschungsmittel für Wachs sind: hochschmelzendes Paraffin, Erdwachs, Ceresin, vegetabilisches Wachs, Carnaubawachs, Japanwachs, chinesisches Wachs, Stearinsäure, Talg, Wollschweißfettsäuren, Harz, selbst Mineralstoffe in Pulverform; ja es giebt sogar Gemische solcher Stoffe unter sich und ohne

1) Chem. Centralbl. (3) 16. 1885 S. 524. — Seifenfabrikant 7. 1887 S. 279.
2) Chemik. Ztg. 12. 1888 S. 1276.
3) Ebenda 14. 1890. S. 687.
4) Bull. Soc. Chim. (3) 5. 1891. p. 654.

Analytische Werthe für Wachs und seine Verfälschungsmittel.

	Schmelzpunkt °C	mg KOH für wässrigen Auszug von 1 g	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl	ccm H (0° und 760 mm) aus 1 g	% Kohlenwasserstoffe
Japanwachs	47—54	2	18—28	216—222	6—7·55	69—71	0
Chinesisches Wachs	53·5	2	22	218	6·85	72·3	0
Vegetabilisches Wachs	47—54	2	17—19	218—220	6·6—8·2	73—74	0
Carnaubawachs	83—84	0	4—6	79—82	7—9	73—76	1·6
Erdwachs	60—80	0	0	0	0—0·6	0	100
Paraffin	38—74	0	0	0	1·7—3·1	0	100
Wollschweißfett	62—66	0	95—115	102—119	13—18·5	0	14—18
Wollschweißfettsäuren	50—62	0	155—185	159—189	2·6—2·8	0	0
Talg	42—50·5	0	2·75—5	196—213	27—40	52—60	0
Stearinsäure	55·5	0	204	209	4	0	0
Harz	55·5	0	168	178	135·6	35	0
Gelbes Bienenwachs	62—64	0—1	19—21	91—97	8—11	53—57·5	12·5—14·5
Weißes Bienenwachs	63—64	0—2	20—23	93—110	2—7	53—57	11—13·5

jede Spur Bienenwachs, die unter dem letzteren Namen in den Handel kommen. Die sichersten Hülfsmittel zur Auffindung solcher Verfälschungen sind in Bestimmung der Säure- und Esterzahl zu suchen, die, wie schon mehrfach erwähnt, in reinem Wachs in bestimmtem Verhältniß zu einander stehen. Genügend ist diese Bestimmung aber nicht; sie läßt z. B. ein Gemisch aus 9·48% Stearinsäure, 38·84% Talg und 53·68% Paraffin als reines Wachs erscheinen! Man muß deshalb noch die Jodzahl, den Gehalt an Alkoholen und den Gehalt an Kohlenwasserstoffen feststellen, wenn man sicher gehen will. Wie sich dann die gefundenen Werthe von denen des reinen Bienenwachses unterscheiden werden, kann man aus der Tabelle auf Seite 379 ersehen, welche die Zahlen für die reinen Materialien, das Wachs wie seine Verfälschungsmittel wieder giebt. Der Gang der Untersuchung stellt sich nun wie folgt. Zunächst wird bei 100—110° getrocknet, wobei nicht mehr als 1% Gewichtsverlust eintreten darf. Weiter muß constatirt werden, ob das Wachs in Chloroform oder Terpentinöl völlig löslich ist; mineralische oder organische pulvrige Stoffe bleiben hierbei ungelöst. Die Bestimmung von Schmelzpunkt und specifischen Gewicht folgen. Nunmehr wird das Wachs mit Wasser ausgekocht; Bienenwachs giebt nur sehr wenig, Pflanzenwachs ziemlich viel Säure an das Wasser ab. Auch findet man im Wasser künstlich zugesetzte Farbstoffe, wie Curcuma oder Gummigutti wieder. Das ausgekochte Wachs wird zu den weiteren Untersuchungen verwendet, nachdem man es getrocknet hat. Man bestimmt in ihm die Säurezahl, die Verseifungszahl, die Jodzahl, die Menge der Alkohole (ccm entwickelter Wasserstoff beim Erhitzen mit Kalikalk) und endlich die Menge der vorhandenen Kohlenwasserstoffe.

Was Dichte, Schmelz- und Erstarrungspunkt anlangt, so lassen wir noch die von Allen (siehe Seite 377) gefundenen Zahlen für einige Verfälschungsmittel des Wachses folgen:

	Dichte bez. auf Wasser von 15·5° = 1 bei 15—18° C	bei 98—99° C	Schmelzpunkt ° C	Erstarrungspunkt ° C
Walrat	0·942	0·808	49[1])	48
Carnaubawachs		0·842	85	81
Chinesisches Wachs		0·810	81·5	80·5
Japanwachs	0·984—0·993	0·875—0·877	51—53	41
Myrtenwachs		0·875	40·5	39·5
Preßtalg		0·861	44 5	32·5
Nierenfett vom Rind	0·944	0·860	49	32·5
Stearinsäure		0·830	56·5	54·5
Colophonium	1·074			
Paraffin	0·909	0·753	54·5	54
Ceresin		0·753	61·5	60

1) Nach Anderen 43—45°; in der Pharm. Germ. II fälschlich auch 50—54° angegeben.

Nekrolog

für das Jahr 1890.

Daniel Adamson, Förderer der englischen Eisen- und Stahlindustrie, 1887 Präsident des Iron and Steel Institut, starb 13. Januar im Alter von 71 Jahren.

August Aderholdt, Schriftsteller auf chemischem und physikalischem Gebiet, geb. 2. December 1828 in Nordhausen, starb 18. October in Paris.

Carl Adolph, Astronom, geb. 8. April 1838 in Nordstemmen (Hannover), folgeweise in Pulkowa und Königsberg thätig, später Lehrer in Minden, Elberfeld und Sorau, Mitglied der deutschen Expedition, die 1874 zur Beobachtung des Venusdurchganges nach Tschifu ging, Berechner des Planetoiden Mnemosyne (57), starb 3. Januar in Sorau.

Horatio Allen, Ingenieur, welcher 1822 die erste Locomotive nach Amerika brachte und 1829 die Leitung der ersten amerikanischen Eisenbahn, der Südcarolina-Bahn, übernahm, geb. 1802 zu Shenectady, New-York, starb 7. Januar zu Montrose bei New-York.

Christian Friedrich Arnold, Architekt, geb. 12. Februar 1823 zu Drebach im Erzgebirge, starb 13. Juni in Dresden.

Friedrich Arnold, Anatom, geb. 1803 in Edenkoben, 1852—73 Professor der Anatomie und Physiologie in Heidelberg, starb daselbst 4. Juli.

Joseph Bär, früher lange Zeit Director des badischen Straßen- und Wasserbaus, starb 16. August in Karlsruhe.

Otto Becker, hervorragender Ophthalmolog, geb. 3. Mai 1828 auf dem Domhof bei Ratzeburg, seit 1868 Professor der Augenheilkunde an der Universität Heidelberg, bekannt durch seinen „Atlas der pathologischen Topographie des Auges" und seiner „Pathologie und Therapie des Linsensystemes", starb in Heidelberg 10. Februar.

Hermann Berghaus, Kartograph, geb. 16. November 1828 in Berlin, starb in Gotha 3. December.

O. Börsch, Sectionschef im kgl. preußischen Geodätischen Institut, starb 21. Juli in Berlin im 73. Altersjahr.

Alexander v. Bunge, Botaniker und Reisender, geb. 24. Sept. 1803 in Kiew, 1836—58 Professor an der Universität Dorpat, starb 18. Juli.

Cosmo Innes Burton, Professor der Chemie am Technischen Institut in Shanghai, starb 31. October im Alter von 28 Jahren.

Richard Francis Burton, britischer Reisender, bekannt durch seinen Besuch von Medina und Mekka (1853) und durch seine Reisen in die Seeregionen Afrika's, geb. 19. März 1821 zu Barhamhouse in Hertfordshire, seit 1872 britischer Consul in Triest, starb daselbst 21. Oct.

Christophorus Henricus Didericus Buys-Ballot, neben Ferrel der Hauptvertreter der neueren mathematisch-physikalischen Richtung in der Meteorologie, besonders bekannt durch das nach ihm benannte barische Windgesetz, geb. 10. October 1817 zu Klötingen in Seeland, 1844 Lector der physikalischen Chemie an der Universität Utrecht, 1847 Professor der Mathematik, 1870 Professor der Experimentalphysik und seit 1854 Director des dortigen königlichen meteorologischen Instituts, starb 3. Febr. in Utrecht.

Thomas Carnelly, Chemiker, geb. 1852 in Manchester, nach Vollendung seiner Studien in England und Deutschland Lector an Owens College in Manchester, sodann Professor der Chemie am University College in Dundee und seit 1888 an der Universität in Aberdeen, starb 27. August.

William Lant Carpenter, Chemiker und naturwissenschaftlicher Schriftsteller, geb. 1841, starb 23. December in London.

Sir Edward Chadwick, als Reformator auf sanitärem Gebiete bekannter englischer Arzt, der 1838 die Niedersetzung eines Ausschusses zur Untersuchung der sanitären Lage Londons erlangte, welche Untersuchung nachher auf ganz England und Wales ausgedehnt wurde, 1848 oberster Vollzugsbeamter des englischen Gesundheitsamtes, starb im 90. Altersjahre 5. Juli zu East Sheen bei London.

Ernst Adolph Coccius, Ophtalmolog, geb. 19. Sept. 1825 in Knauthain, seit 1852 Professor an der Leipziger Universität, starb 24. Nov.

James Croll, Schriftsteller auf geophysikalischem Gebiete, geb. 1821 in Little Whitefield in Perthshire, 1867—81 an der geologischen Landesaufnahme von Schottland thätig, Verfasser der Schriften „On the physical cause of the change of climate during the glacial epoch" (1864), „Climate and time in their geological relations" (1875), „Discussions in climate and cosmologie" (1885), „The philosophical basis of evolution" (1890), starb 15. Dec. in Perth.

W. S. Dallas, seit 1868 Secretär der britischen Geologischen Gesellschaft, ursprünglich Entomolog, Verfasser eines Katalogs der Hemipteren des British Museums (1851—52), starb 28. Mai in London 66 Jahr alt.

Karl v. Demeter, durch seine Moosforschungen bekannter Botaniker, starb als Professor in Básárhely 12. März.

Hermann Dewitz, Schmetterlingsforscher, starb als Custos am geologischen Museum in Berlin 16. Mai.

Gustav Drechsler, 1871—89 Professor der Landwirthschaft und Director des landwirthschaftlichen Instituts in Göttingen, seitdem Curator der Universität Greifswald, geb. 18. Juni 1833 in Klausthal, starb 14. October in Greifswald.

James Matthews Duncan, britischer Frauenarzt, geb. 1826 in Aberdeen, starb 1. Sept. in Baden-Baden.

F. L. Eckmann, Professor der chemischen Technologie an der technischen Hochschule in Stockholm, starb 1. Januar 59 Jahr alt.

Alphons Favre, hervorragender Alpengeolog, früher Professor der Geologie in Genf, starb Anfang Juni 77 Jahr alt.

Carl Fredrik Fearnley, Astronom, geb. 19. Dec. 1818 in Fredrikshald, 1844 Observator an der Sternwarte in Christiania, 1857 Professor der Astronomie, 1861 Director der Sternwarte daselbst, starb 23. August. Im Jahre 1860 beobachtete er die totale Sonnenfinsterniß in Spanien, auch betheiligte er sich an den Zonenbeobachtungen der Astronomischen Gesellschaft und an der Europäischen Gradmessung.

Ch. Fievez, Ingenieur und seit 1877 Astronom an der Sternwarte zu Brüssel, wo er mit spectroskopischen Arbeiten betraut war, starb 2. Febr.

John Charles Fremont, General, bekannt durch seine Erforschung der Rocky Mountains (1842—44) und die Eroberung Californiens für die Vereinigten Staaten, geb. 21. Januar 1813 in Savannah, starb 14. Juli in New-York.

August Frey, Generaldirector der Schweizer Telegraphen, seit März 1890 Director des Internationalen Telegraphenbureaus in Bern, starb daselbst 29. Juni.

Heinrich Frey, Mediciner und Zoolog, geb. 15. Juni 1822 in Frankfurt a. M., seit 1851 als Professor an der Universität und am Polytechnicum in Zürich, auch als Schriftsteller auf medicinisch-naturwissenschaftlichem Gebiete thätig, starb 17. Januar.

José Jéronimo Friana, botanischer Sammler, geb. 1828 in Neu-Granada, starb 31. October in Paris als Generalconsul von Columbia.

Karl Frischen, Oberingenieur in den Siemens'schen Werken, hervorragender Elektrotechniker, starb 60 Jahr alt 8. Mai.

Rev. J. A. Galbraith, Mathematiker, an der Universität Dublin thätig, starb 20. October.

Karl Wilhelm Gallenkamp, Mathematiker, geb. 3. Dec. 1820 in Lippstadt, seit 1861 Director der Friedrich Werder'schen Ober-Realschule in Berlin, starb 11. Mai.

Albert Freiherr v. Gasteiger-Khan, persischer General und Erbauer von Straßen und Eisenbahnen in Persien, wo er 30 Jahr lebte, geb. in Tirol, starb in Bozen 5. Juli 67 Jahr alt.

Gavarret, Professor an der medicinischen Facultät in Paris, Verfasser einer Reihe physikalischer Werke, als „Traité d'électricité“ (2 Bde. 1857) „Physique biologique“ (1869), „Acoustique biologique“ (1877) u. a., geb. 1809, starb 31. Aug. auf Schloß Valmont.

Eugène Godard, letzter der drei als Luftschiffer berühmten Brüder, geb. 26. Aug. 1827 zu Batignolles, starb 9. Nov. in Brüssel.

Rudolph Gottgetreu, Architekt, geb. 23. April 1821 in Swinemünde, 1853—88 Professor an der technischen Hochschule zu München, starb 25. Mai in Tutzing.

Charles Grad, bekannter elsaßer Reichstagsabgeordneter, Ver-

fasser zahlreicher geologischer, hydrologischer und klimatologischer Arbeiten über sein Heimathland, geb. 8. Dec. 1842 in Türkheim, starb 5. Juli in Logelbach.

Karl Friedrich August Grebe, Forstmann, geb. 20. Juni 1816 zu Großenritte am Habichtswalde, seit 1850 mit der technischen Leitung des Weimar'schen Forstwesens und der Direction der Forstlehranstalt in Eisenach betraut, starb 12. April.

Wenzel Leopold Gruber, Anatom, geb. 1809 in Krukanitz in Böhmen, 1847 Prosector und 1855—87 Professor an der medicinischen Akademie in Petersburg, starb 30. Sept. in Wien.

John Gunn, Geolog und Paläontolog, starb Ende Mai in Norwich 89 Jahr alt.

Victor Hehn, ehemals Bibliothekar der kaiserlichen Bibliothek in Petersburg, seit 1873 in Berlin lebend, Verfasser von „Culturpflanzen und Hausthiere in ihrem Uebergange aus Asien nach Griechenland und Italien, sowie in das übrige Europa" (1873), starb 21. März in Berlin 77 Jahr alt.

Johann Georg Halske, Elektrotechniker, geb. 30. Juni 1814 in Hamburg, in den vierziger Jahren mit W. Siemens Begründer der Telegraphenbauanstalt von Siemens u. Halske in Berlin, welcher er bis 1867 angehörte, starb 18. März in Berlin.

John Hancock, als Ornitholog ausgezeichneter Naturforscher, starb 11. Oct. auf seinem Landgut bei Newcastle on Tyne 84 Jahr alt.

Wilhelm Hänsel, Professor der Mathematik am Realgymnasium in Chemnitz, geb. 1830 in Dresden, starb 6. October in Leipzig.

Andreas Rudolf Harlacher, hervorragender Wasserbautechniker, Professor an der deutschen technischen Hochschule in Prag, starb 28. Oct. in Lugano im 48. Lebensjahre.

Edmond Hébert, Geolog, seit 1857 Professor an der Sorbonne, Verfasser der Werke „Oscillations de l'écorce terrestre" und „Les mers anciennes et leurs rivages dans le bassin de Paris", geb. 12. Juni 1812 zu Villefargeau (Dep. Yonne), starb 5. April in Paris.

Max Henoch, Mathematiker, Mitredacteur des „Jahrbuchs über die Fortschritte der Mathematik", starb 26. Sept. in Berlin.

Peter Henderson, Gärtner und Saamenzüchter, auch schriftstellerisch thätig, geb. 1823 zu Castle Head in Schottland, starb im Januar in Jersey City.

Oscar Heyfelder, geb. 1826 in Trier, in den 60er und 70er Jahren als russischer Militärarzt thätig, Verfasser von „Transkaspien und seine Eisenbahn", starb 2. Juni zu Tschardschui in Transkaspien.

Johann Wilh. Julius Henneberg, Agriculturchemiker, geb. 10. Sept. 1825 zu Wasserleben, seit 1857 Vorstand der Versuchsstation Weende-Göttingen, seit 1865 auch Professor an der Universität Göttingen, starb 24. Nov. in Greena.

Shirley Hibberd, Förderer des Gartenbaus, lange Zeit Herausgeber von „Gardeners Magazine", starb 16. November in Kew 66 Jahr alt.

S. A. Hill, Meteorolog, seit 1876 Professor der Physik am Muir



College in Allahabad und mit der meteorologischen Erforschung der Nordwestprovinzen Indiens betraut, starb im September.

Gustav Adolph Hirn, Physiker, geb. 21. Aug. 1815 in Logelbach, seit 1834 in einer Kattunfabrick als Farbentechniker und nach deren Umwandlung in eine Baumwollspinnerei und Weberei als Ingenieur thätig, Verfasser zahlreicher Arbeiten über mechanische Wärmelehre, Reibung u. s. w., Erfinder eines Pandynamometers, starb 4. Aug. auf seiner Besitzung bei Kolmar.

Emil Hornig, Schriftsteller auf dem Gebiet der Chemie, früher als Lehrer in Wien thätig, geb. 26. Juli 1828 in Wien, starb daselbst 5. Januar.

Magnus v. Huß, langjähriger Vorsteher des schwedischen Medicinalwesens, auch als medicinischer Schriftsteller thätig, starb 22. April in Stockholm im 83. Lebensjahr.

Heinrich Jacobson, Mediciner, geb. 1826 in Königsberg, anfangs als Kliniker und Universitätsdocent daselbst thätig, seit 1872 am jüdischen Krankenhause in Berlin, starb 10. December.

Hermann Jäger, Hofgarteninspector in Eisenach, Verfasser von „Gartenbau und Gartenkunst sonst und jetzt", „Deutsche Bäume und Wälder" u. s. w., starb 5. Jan. im 75. Lebensjahr.

Sir Robert Kane, Chemiker geb. 24. Sept. 1810 in Dublin, lange Zeit Präsident von Queens-College in Cork, starb 19. Febr. in Dublin.

William Kennedy, britischer Marineoffizier, welcher 1851—52 mit Bellot eine erfolglose Expedition zur Auffindung Franklin's unternahm, auf welcher die Bellotstraße zwischen Boothia und Nord-Somerset entdeckt wurde, starb Anfang 1890 zu Winnepeg 76 Jahr alt.

Ferdinand v. Krauß, Zoolog, geb. 9. Juli 1812 in Stuttgart, 1838—40 auf Reisen im Caplande, später am Naturaliencabinett in Stuttgart, seit 1856 als Vorstand thätig, starb 15. September.

Gottlob Friedr. Heinrich Küchenmeister, durch seine grundlegenden Arbeiten über die menschlichen Parasiten bekannter Arzt, geb. 22. Jan. 1821 zu Buchheim bei Lausigk, starb 13. April in Dresden.

Ernst Eduard Kummer, hervorragender Mathematiker, geb. 29. Jan. 1810 zu Sorau, 1832 Lehrer am Gymnasium zu Liegnitz, 1842 Professor an der Universität Breslau, 1856—84 in Berlin, zugleich beständiger Secretär der preuß. Akademie d. W., starb 28. Januar in Berlin.

Heinrich Kunze, Mathematiker, Professor am Gymnasium in Weimar, starb daselbst 15. Juli.

Sir John Henry Lefroy, englischer Artilleriegeneral, 1840 bis 41 Director des magnetisch-meteorologischen Observatoriums auf St. Helena, dann desjenigen von Toronto, nachher mit magnetischen Forschungen in Nordamerika zwischen Montreal und dem Polarkreis beschäftigt, starb 11. April auf seinem Landsitz Lewarne bei Liskeard 73 Jahr alt.

Alfred Lorenz, Rector der Technischen Hochschule in Brünn, Fachschriftsteller über Straßen- und Eisenbahnbau, starb 2. März in Brünn im 62. Lebensjahre.

Karl Jacob Löwig, hervorragender Vertreter der organischen

Chemie geb. 17. März 1803 zu Kreuznach, 1833 Professor an der Universität Zürich, seit 1853 in Breslau, wo er sich viele Verdienste um Hebung der chemischen Industrie Schlesiens erwarb, starb 27. März in Breslau.

Gotthard Oswald Marbach, naturwissenschaftlicher Schriftsteller und Dichter, Herausgeber des „Physikalischen Wörterbuchs" (1. Aufl. 5 Bde. 1834—38, 2. Aufl. 6 Bde. 1850—59), seit 1845 Professor an der philosophischen Facultät der Universität Leipzig, geb. 13. April 1810 zu Jauer in Schlesien, starb 28. Juli in Leipzig.

S. A. de Marseul, Entomolog, starb 16. April in Paris.

v. Marx, Professor der Chemie und chemischen Technologie an der Technischen Hochschule zu Stuttgart, starb daselbst 27. October 58 Jahr alt.

Emile Léonard Mathien, Professor der Mathematik an der Facultät der Wissenschaften zu Nancy, starb daselbst 19. Oct. 56 Jahr alt.

Aloys Mayr, Professor der Mathematik an der Universität Würzburg, geb. 4. Dec. 1807, starb 6. Dec. in München.

William Jarvis Mc Alpine, amerikanischer Ingenieur, in Europa bekannt durch die nach seinem Plane 1870 von der österreichischen Regierung ausgeführte Regulirung der Donaukatarakte, geb. 1812, starb 16. Febr.

Emil Metzger, Geograph, geb. 19. October 1836 in Koblenz, lange Zeit in holländischen Diensten Chef der trigonometrischen Landesaufnahme von Niederländisch-Indien, seit 1875 in Stuttgart literarisch thätig, Verfasser eines „Geographisch-statistischen Weltlexikons", starb 6. Juli in Stuttgart.

Maximilian Michaux, Professor der Chirurgie an der Universität Löwen, starb 11. April in London 82 Jahr alt.

Charles Maria Valentin Montigny, Physiker und Astronom, besonders bekannt durch seine Studien über das Funkeln der Fixsterne, geb. 8. Januar 1819 in Namur, folgeweis in Namur, Antwerpen und Brüssel Professor der Physik, starb 16. März in Schaerbeek (Brüssel).

Albert Mousson, früher Professor der Physik am Polytechnicum in Zürich, Verfasser des Lehrbuches: „Die Physik auf Grundlage der Erfahrung" (2 Bde. 1858 u. 60), starb 6. Nov. in Zürich im 86. Lebensjahre.

D. Napoli, Chef der Versuchswerkstätten der französischen Ostbahn, tüchtiger Elektriker, seit 1876 auch Präsident der französischen Luftschifffahrtsgesellschaft, geb. 27. April 1840 in Neapel, starb 29. Mai.

James Nasmyth, berühmter Ingenieur, geb. 19. Aug. 1808 in Edinburg, arbeitete von 1829 an bei Maudslay in London und errichtete 1834 in Manchester eine Fabrik, von welcher er sich 1857 zurückzog. Seine wichtigste Erfindung ist der Dampfhammer, (1838, doppelt wirkend 1842); außerdem sind zu nennen seine Dampframme, die Anwendung überhitzten Dampfes beim Puddeln, neue Constructionen für Walzwerke, Bohr- und Fräsmaschinen u. a., auch ein schweres Geschütz. Seit 1857 beschäftigte er sich in Penshurst mit Astronomie und gab mit Carpenter das bekannte Werk „The Moon, consi-

dered as a planet, a world, and a satellite“ (deutsch von Klein heraus. Er starb 7. Mai in London.

Heinrich v. Nathusius, landwirthschaftlicher Schriftsteller, besonders über Pferdezucht, geb. 14. Sept. 1824 in Althaldensleben, 1854—63 Landrath von Neuhaldensleben, starb 13. Sept. auf Sylt.

Melchior Neumayr, Geolog und Paläontolog, geb. 24. October 1845 in München, 1868—72 Sectionsgeolog an der Geologischen Reichsanstalt in Wien, dann Privatdocent in Heidelberg, seit 1873 Professor an der Universität Wien, in weiteren Kreisen bekannt durch seine „Erdgeschichte“(2 Bde. 1885—87), starb 29. Januar.

Paul Niemeyer, bekannt als Verfasser zahlreicher populärmedicinischer Schriften, geboren 9. März 1832 in Magdeburg, starb 25. Febr. in Berlin.

Joh. Nepomuk v. Nußbaum, ein Hauptvertreter der neueren Chirurgie, geb. 2. Sept. 1829 in Haidhausen, 1857 Privatdocent an der dortigen Universität, 1860 Professor der Chirurgie und Augenheilkunde, starb 31. October in München.

A. Odin, Professor der Mathematik an der Universität Lausanne verunglückte 31. März bei Besteigung des Naye-Felsens in der Nähe von Veytaux, erst 27 Jahr alt.

Frederico Augusto Dom, portugisischer Contreadmiral und Director der unter seiner Leitung erbauten und eingerichteten Sternwarte zu Lissabon, geb. 4. Dec. 1830, starb 24. Juli.

Richard Owen, bis 1879 Professor der Naturwissenschaften an der Militärschule von Kentucky, nachher eifriger Meteorolog, geb. 1810 in Lanarkshire (Schottland), starb 31. März zu New-Harmony (Indiania).

John Page, Oberingenieur der canadischen Canäle und Erbauer des erweiterten St. Lawrence-Canal-Systems, starb 2. Juli.

William Kitchen Parker, früher Professor der vergleichenden Anatomie am Kgl. College of Surgeons in London, Verfasser verschiedener Monographien über den Schädel des Huhns, Frosches u. s. w., einer „Morphology of the Scull“ (1877) u. a., geb. 23. Juni 1823 zu Dogsthorpe bei Peterborough, starb 3. Juli in Cardiff.

Alexander Parkes, vielseitiger Erfinder, bekannt durch das nach ihm benannte „Parkesin“ (1862), starb 29. Juni in West-Dulwich 67 Jahr alt.

C. Charles Parry, botanischer Forschungsreisender, starb 20. Febr. zu Davenport (Iowa).

Eugène Peligot, Chemiker, geb. 24. März 1811 in Paris, 1835 Professor an der Pariser Ecole Centrale, seit 1846 am Conservatoire des Arts et Metiers, seit 1852 Mitglied der Akademie, starb in Paris 16. April.

Christian Heinrich Friedrich Peters, durch Entdeckung zahlreicher (48) Planetoiden bekannter Astronom, geb. 19. Sept. 1813 zu Koldenbüttel bei Eiderstedt, 1838—43 unter Sartorius von Waltershausen mit Aufnahme des Aetna beschäftigt, nachher bis 1848 am topographischen Bureau in Neapel thätig, ging dann wegen Betheiligung an den sicilianischen Unabhängigkeitskämpfen nach Constantinopel und

von da nach den Vereinigten Staaten, wo er anfangs bei der Küstenvermessung Beschäftigung fand, bis er 1858 die Direction der Sternwarte Clinton (New-York) erhielt, welches Amt er bis zu seinem Tode, 19. Juli, bekleidete.

Karl Pettersen, durch seine Forschungen über die Strandlinien der norwegischen Küste bekannter Geolog, starb 61 Jahr alt in Tromsö 10. Febr.

Antonio Raimondi, Naturforscher, geb. 19. Sept. 1826 in Mailand, seit 1851 in Peru lebend, anfangs Professor der Botanik an der medicinischen Schule in Lima, später Regierungsgeolog, Herausgeber einer großen Generalkarte von Peru, starb 25. October in San Pedro bei Pacasmayo. Vgl. K. v. Scherzer in der Beil. z. Allg. Ztg. 1891, Nr. 43.

John Ralfs, Botaniker, Verfasser des Werkes „British Desmidicae" (1848), und einer Flora von West-Cornwall, starb 14. Juli zu Penzance 83 Jahr alt.

Otto August Rosenberger, durch seine Bearbeitung des Halley'schen Kometen bekannter Astronom, geb. 10. Aug. 1800 zu Tukkum in Kurland, Professor der Astronomie an der Universität Halle, starb daselbst 23. Januar.

Max Saalmüller, Oberstleutnant, ausgezeichneter Schmetterlingskenner, starb 57 Jahr alt 12. October in Bockenhain bei Frankfurt a. M.

Antonio Salviati, bekannt als Wiederhersteller der venezianischen Glasindustrie, besonders der Glasmosaik in der alten Technik, geb. 1816 zu Vincenza, ursprünglich Jurist, seit 1860 Inhaber einer Fabrik auf Murano, die später in ein Aktienunternehmen überging, starb 25. Januar in Venedig.

Carl Franz Emil v. Schafhäutl, Geolog, geb. 16. Febr. 1803 in Ingolstadt, veröffentlichte während seiner Studienzeit unter dem Namen Pellisow verschiedene akustische Arbeiten, studirte 1833 in England die Stahlfabrikation und wurde dann an der Universität München Professor der Geognosie, Bergbau- und Hüttenkunde, auch 1849 Oberbibliothekar. Er starb 25. Februar in München.

L. Wilhelm Schaufuß, durch seine Arbeiten über die Insecten Spaniens bekannter Zoolog, starb 17. Juli in Dresden im Alter von 57 Jahren.

Eduard Schmidlin, Verfasser einer Flora von Württemberg, starb 82 Jahr alt in Dresden 5. Februar.

Heinrich Schneebeli, Docent am Züricher Polytechnicum, Verfasser mehrerer Arbeiten über Elektricität, starb 13. Mai.

Anton Felix Schneider, Zoolog, geb. 13. Juli 1831 in Zeitz, 1869 Professor in Gießen, seit 1881 an der Universität Breslau, starb daselbst 30. Mai.

Per Magnus Herman Schultz, Astronom, geb. 7. Juli 1823 auf dem Eisenwerke Nyqvarn in Södermanland, seit 1847 bis auf die Unterbrechung durch eine mehrjährige wissenschaftliche Reise an der Sternwarte Upsala thätig, seit Svanberg's Abgang bis 1888 als Director und Professor der Astronomie an der Universität, starb 8. Mai.

Heinrich Schwarz, Chemiker, geb. 27. Januar 1824 in Eis-

leben, seit 1865 Professor der chemischen Technologie an der Hochschule zu Graz, starb 15. Sept. in Eberswalde.

Valentin Schwarzenbach, Professor der Chemie an der Universität Bern, bekannt durch seine Arbeiten über das Ozon, Alkaloide und Eiweißkörper, starb 12. April im Alter von 60 Jahren.

Orazio Silvestri, Chemiker und Geolog, geb. 1835 zu Florenz, 1863 Professor der Chemie in Catania, 1874 in Turin, dann wieder in Catania als Professor der Geologie und Director des auf seine Veranlassung erbauten Observatoriums auf dem Aetna (3000 m hoch), starb 15. August. Er hat die Aetna-Eruptionen 1865, 1869, 1879, 1883 und 1886 beobachtet.

Sir Warington W. Smyth, durch geologische Forschungen bekannter Professor der Bergbaukunde an der Bergschule in London, geb. in Neapel, starb 19. Juni in London.

Louis Soret, Professor der Physik an der Universität Genf, geb. 30. Juni 1827, starb in Genf 13. Mai.

Joseph Stoczek, Professor der technischen Physik an der technischen Hochschule in Budapest, starb daselbst 11. Mai im Alter von 71 Jahren.

William Kirby Sullivan, Chemiker, seit 1872 Präsident von Queens College in Cork, starb 12. Mai 68 Jahr alt.

Heinrich Julius Gottfried Sußdorf, Chemiker, geb. 2. Juni 1822 zu Gotha, 1852—86 Lehrer der Physik und Chemie an der kgl. Thierarzneischule in Dresden, starb 13. Juli.

L. Taczanowski, Ornitholog, um die Kenntniß der Vogelwelt von Polen, Sibirien und Korea verdient, besonders bekannt durch seine „Ornithologie du Pérou", starb in Warschau 11. Januar.

Adolf Tolle, Wasserbau-Ingenieur, besonders verdient um Befestigung und Erhaltung der ostfriesischen Inseln, später mit Leitung des Baues des Ems-Jade-Canals betraut, geb. 1832 zu Hanekenföhr, starb 4. April in Wesel als vortragender Rath im preußischen Ministerium der Oeffentlichen Arbeiten.

Anton Friedrich, Freiherr v. Tröltsch, bedeutender Ohrenarzt, geb. 3. April 1829 zu Schwabach, seit 1864 Professor an der Universität Würzburg, starb daselbst 10. Januar.

Peter v. Tschichatew, Naturforscher und Reisender, besonders um die botanische und geologische Durchforschung von Kleinasien und Hocharmenien verdient, geb. 1812 zu Gatschina bei St. Petersburg, starb 13. October in Havre. Er hinterließ der Pariser Akademie ein Capital von 100 000 Franc zur Vertheilung von Preisen an Forschungsreisende in Asien.

Marino Turchi, Professor für Gesundheitslehre in Neapel, starb daselbst 3. März im 82. Lebensjahr.

Jephta Wade, thatkräftiger Förderer des Telegraphenwesens in den Vereinigten Staaten, starb im Sept. in Cleveland.

Eduard v. Wahl, Chirurg, geb. 1838 in Esthland, seit 1876 Professor an der Universität Dorpat, starb daselbst 29. Januar.

Ernst A. v. Weber, bekannt durch seine Agitation gegen Vivisection und für Kolonisation, geb. 7. Feb. 1830 in Dresden, machte

größere Reisen, deren literarisches Ergebniß die Schrift „Vier Jahre in Afrika" (2 Bde. 1878) bildet, und starb 17. April als Professor der Landwirthschaft in Tübingen.

Ernst Weiß, preußischer Landesgeolog, besonders als Kenner der fossilen Flora ausgezeichnet, starb 58 Jahr alt am 4. Juli in Berlin.

Karl Friedrich Otto Westphal, Irrenarzt, geb. 23. März 1833 in Berlin, seit 1869 Professor der Psychiatrie an der dortigen Universität, starb 27. Januar in der Heilanstalt Kreuzlingen bei Constanz.

Heinrich Will, Chemiker, Schüler von Liebig und (1852—82) Nachfolger desselben als Professor an der Universität Gießen und Director des Universitätslaboratoriums, starb 15. October in Gießen im 78. Lebensjahr.

Victor Ritter von Zepharowich, Mineralog, geb. 13. April 1830 in Wien, 1852 an der Geologischen Reichsanstalt thätig, dann Professor der Mineralogie in Krakau (1857), Graz (1861) und seit 1864 an der deutschen Universität Prag, starb daselbst 24. Februar.

Friedrich Heinrich Zimmermann, Chef der Maschinenfabrik und Eisengießerei von Zimmermann u. Comp. in Halle, starb 11. Sept. im 60. Jahre.

Druck von J. B. Hirschfeld in Leipzig.